



(51) 国際特許分類6 C08F 210/16, 4/649, C08L 23/08, 23/00, 23/26, 51/06, B32B 27/32, H01B 3/44		A1	(11) 国際公開番号 WO99/65957
		(43) 国際公開日 1999年12月23日(23.12.99)	
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03252		(22) 国際出願日 1999年6月18日(18.06.99)	
(30) 優先権データ 特願平10/173594 1998年6月19日(19.06.98) JP 特願平10/197879 1998年7月13日(13.07.98) JP 特願平10/197880 1998年7月13日(13.07.98) JP 特願平10/226229 1998年8月10日(10.08.98) JP 特願平10/226231 1998年8月10日(10.08.98) JP		(74) 代理人 弁理士 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.) 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo, (JP)	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ポリオレフィン株式会社 (JAPAN POLYOLEFINS CO., LTD.)[JP/JP] 〒105-0001 東京都港区虎ノ門一丁目26番5号 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)	
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 江頭俊昭(EGASHIRA, Toshiaki)[JP/JP] 樋口礼司(HIGUCHI, Reiji)[JP/JP] 坂本和幸(SAKAMOTO, Kazuyuki)[JP/JP] 三好公弥(MIYOSHI, Kimiya)[JP/JP] 若山昌弘(WAKAYAMA, Masahiro)[JP/JP]		添付公開書類 国際調査報告書	
(54)Title: ETHYLENE/ α -OLEFIN COPOLYMER, COMPOSITION THEREOF, FILM THEREOF, AND USES OF THESE			
(54)発明の名称 エチレン・ α -オレフィン共重合体、その組成物およびそのフィルム並びにそれらを用いた用途			
(57) Abstract			
<p>An ethylene/α-olefin copolymer; a composition thereof; films of these; a resin material containing polar groups; products made using the ethylene/α-olefin copolymer; and uses of the copolymer. The ethylene/α-olefin copolymer is characterized by (A) having a density of 0.92 to 0.96 g/cm³, (B) having a melt flow rate of 0.01 to 200 g/10 min, (C) having a molecular weight distribution of 1.5 to 5.0, (D) when analyzed by the continuously temperature-rising elution fractionation method, giving an elution temperature-elution amount curve which has one peak and in which the difference in temperature (T_{75}-T_{25}), wherein T_{25} is the temperature at which the elution amount as calculated from the integral elution curve obtained from the elution temperature-elution amount curve reaches 25 % of the whole polymer and T_{75} is the temperature at which the elution amount reaches 75 % thereof, has a specific relationship with the density d, and (E) having one or two melting points wherein the higher melting point T_{m1} and the density d satisfy a specific relationship. The ethylene/α-olefin copolymer is excellent in heat resistance, heat-sealing strength, and moldability.</p>			
<p>本発明のエチレン共重合体のTREF曲線</p> <p>a ... TREF CURVE FOR ETHYLENE COPOLYMER OF THE INVENTION b ... IR ABSORPTION (RELATIVE VALUE) c ... ELUTION TEMPERATURE [°C]</p>			

(57)要約

本発明は、エチレン・ α -オレフィン共重合体、その組成物およびそれらのフィルム、極性基含有樹脂材料、エチレン・ α -オレフィン共重合体を用いた製品・用途に関する。本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、(A) 密度が0.92~0.96 g/cm³、(B) メルトフローレートが0.01~200 g/10分、(C) 分子量分布が1.5~5.0、(D) 連続昇温溶出分別法による溶出温度-溶出量曲線のピークが一つであり、かつ、この溶出温度-溶出量曲線の積分溶出曲線から求めた全体の25%が溶出する温度T₂₅と全体の75%が溶出する温度T₇₅との差T₇₅-T₂₅および密度dが、特定の関係を満足すること、(E) 融点ピークを1ないし2個有し、かつそのうち最も高い融点T_{m1}と密度dが、特定の関係を満たすことを特徴とする。このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体は、優れた耐熱性、ヒートシール強度および成形加工性を有する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LJ リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	ML モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MN モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴイエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュージーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

エチレン・ α -オレフィン共重合体、その組成物およびそのフィルム並びにそれらを用いた用途

技術分野

本発明は、優れた諸物性および加工性を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体、その組成物およびそれらのフィルム、極性基含有樹脂材料、エチレン・ α -オレフィン共重合体を用いた製品・用途に関する。さらに詳しくは、Tダイ成形、インフレーションフィルム成形等によって製造される各種包装用フィルム、ラミネート用原反等のフィルム成形体、中空成形によって製造される各種容器等の中空成形体、射出成形によって製造される各種容器、蓋、コンテナ等の射出成形体、あるいは電線、ケーブル、鋼管等の被覆に好適なエチレン・ α -オレフィン共重合体、その組成物およびそれらのフィルム、極性基含有樹脂材料を提供するものである。本出願は日本国への特許出願（特願平10-173594号、特願平10-197879号、特願平10-197880号、特願平10-226229号および特願平10-226231号）に基づくものであり、当該日本出願の記載内容は本明細書の一部として取り込まれるものとする。

背景技術

従来の密度0.89～0.94 g/cm³の直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）は、チーグラ型触媒で得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体である。この従来のLLDPEは、高圧ラジカル重合法によって得られる低密度ポリエチレン（HPLDPE）に比べ、強度および靱性に優れ、フィルム、シート、中空成形体、射出成形体等さまざまな用途に用いられている。

しかしながら、従来のLLDPEは成形加工性に劣るという問題があった。そのため、包装材料等のフィルム分野においては、例えば、USP4,243,619（ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド・プラスティックス・テクノロジー・コーポレーション、以下UCC社と記す）に示されるように、成形機のダイスのギ

ャップ幅の改良や、上記H_pLDPEをブレンドする等の改良が行われている。

最近では、高速充填による成形サイクルの高速化や、成形品のより軽量化のため、LLDPEのシール強度（低温ヒートシール性）の向上や高強度化等が要望されている。

近年、低温ヒートシール性や強度等が改良されたエチレン・ α -オレフィン共重合体が開発された。このエチレン・ α -オレフィン共重合体は、メタロセン系触媒によって得られるものであり、分子量分布および組成分布が非常に狭く、高強度を有するものである。このエチレン・ α -オレフィン共重合体としては、例えば、特開昭60-35009号公報（WPI:85-001577、USP4,540,753／エクソン・ケミカル・パテント・インク、以下エクソン社と記す）、特表平3-502710号公報（WPI:90-132257、USP5,382,630／エクソン社）、特表平7-500131号公報（WPI:93-134412、USP5,250,612／ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー、以下ダウ社と記す）、特表平7-500622号公報（WPI:93-152427、USP5,272,236、WO930822／ダウ社）、特開平8-311260号公報（WPI:96-507707、USP5,798,427／UCC社）、特開平9-255724号公報（WPI:96-435560、EP735060／UCC社）特表平8-505174号公報（USP5,420,220／モービル・オイル・コーポレーション、以下モービル社と記す）、特表平9-511003号公報（WPI:95-351300、EP751967、WO95/26372／モービル社）等が挙げられる。

しかしながら、この従来のメタロセン系触媒によって得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体（mLLDPE）には、いくつかの欠点があった。例えば、組成分布および分子量分布が非常に狭く、温度に対する粘度および強度の変化が非常に急激であるため、成形加工時の温度や押出条件等の適応範囲が狭く、成形加工性が劣るという問題点を有していた。また、このmLLDPEは、成形品に加工しても耐熱性が劣り、さらに、適度なヒートシール強度を発現する温度範囲が狭く、ヒートシール特性が劣るなどの欠点を有していた。

特表平6-509528号公報（WO93/03093／エクソン社）には、組成分布幅指数(CDBI)50以上の狭い組成分布をもつポリマーを使用することによって、93℃未満のヒートシール開始温度を持つヒートシール製品が示されている。しかしながら、このヒートシール製品は、低温ヒートシール性は改良されているものの、

耐熱性、ヒートシール強度が弱いなどの欠点を有していた。

メタロセン系触媒によるmLLDPEとH_pLDPEとのブレンド組成物、またはそれらからなるフィルムは、特表平9-511273号公報（WO95/27005／モービル社）、特開平6-65442号公報（WPI:93-407455、USP5,594,971／三井石油化学工業（株））、特開平6-65443号公報（WPI:93-407455、USP5,674,945／三井石油化学工業（株））、特開平6-136194号公報（WPI:94-197254／三井石油化学工業（株））、特開平6-136196号公報（WPI:94-197255／三井石油化学工業（株））、特開平9-183816号公報（EP781789A2、WPI:97-334856／三井石油化学工業（株））、特開平9-59440号公報（WPI:97-248282／東ソー（株））、特表平8-502532号公報（WPI:94-151264、USP5,562,958／ダウ社）等に示されている。しかしながら、これら組成物およびフィルムは、成形加工性に優れているものの、分子量分布、組成分布が狭いことからヒートシール強度の発現する温度範囲が狭いなどの欠点を有していた。

上記問題点を改良するエチレン・ α -オレフィン共重合体は、本出願人のジョイントベンチャーのパートナーである日本石油化学株式会社によって、特開平8-32533号公報（WPI:96-435559、USP5,874,513／日本石油化学（株））に提案されている。しかしながら、このエチレン・ α -オレフィン共重合は、低温ヒートシール性、ホットタック性等に優れるものの、耐熱性と成形加工性等が不十分であった。

一般に、ポリエチレン系樹脂の耐熱性は、密度を上げて高融点成分を増やせば改良される。しかしながら、同時に低融点成分が減少するため、ヒートシール開始温度が高くなり、また透明性の低下、弾性率の上昇による柔軟性の低下が避けられないという欠点が生じる。

この問題を解決するために、耐熱性に優れている従来のチーグラ型触媒によるポリエチレン系樹脂と、ヒートシール開始温度が低く、機械的強度が優れている従来のメタロセン系触媒によるポリエチレン系樹脂とを混合する方法が、特表平8-501812号公報（WPI:94-118420、USP5,376,439／エクソン社）、特表平9-505094号公報（WPI:95-194055、USP5,530,065／エクソン社）に提示されている。

しかしながら、チーグラ型触媒によるポリエチレン系樹脂は、ヒートシール開始温度が高く、また機械的強度に劣るという欠点を有していた。一方、メタロセン系触媒によるポリエチレン系樹脂は、耐熱性および成形加工性に劣るという欠点を有していた。そのため、単にこれらを混合したものは、従来のメタロセン系触媒によるポリエチレン系樹脂に比べ、分子量分布が広がるため、機械的強度に劣っており、チーグラ型触媒によるポリエチレン系樹脂に比べ、耐熱性および成形加工性に劣っていた。

一方、押出成形等によって成形されるシーラントフィルム分野においては、透明性、衝撃強度、低温ヒートシール性、ヒートシール強度等に優れ、抗ブロッキング性に優れるフィルムが要求されている。このフィルムは、ガスバリアー性が高く、腰の強い材料と積層することにより、漬物、乳製品、レトルト食品、冷凍食品等の各種包装材や、医薬用薬剤、輸液容器、各種液体輸送用の包材、ボトル、容器等に適用されている。この分野で用いられてきたシーラントフィルムとしては、メタロセン系触媒によって得られるmLLDPEからなるものが挙げられる。このようなシーラントフィルムは、特開平8-157611号公報（WPI:96-339289／積水化学工業（株））、特開平9-137132号公報（WPI:97-337244／積水化学工業（株））、特開平9-59442号公報（WPI:96-435559／日本石油化学（株））等々に示されている。この分野においても、成形サイクルの高速化や耐熱性等が要望されている。本発明は、特開平9-59442号公報に記載された発明の改良発明に当たるものである。

また、基材に樹脂をラミネートする押出ラミネーション成形、ドライラミネーション成形等の分野においても、より高い生産性、接着強度、耐熱性が要望されている。メタロセン系触媒によるmLLDPEからなる押出ラミネート用組成物、多層フィルム等は、特開平7-26079号公報（WPI:95-102014／三菱油化（株））、特開平7-26080号公報（WPI:95-102015／三菱油化（株））、特開平9-57916号公報（WPI:97-208082／三菱化学（株））に示されている。

また、ラミネーション成形によって製造される成形体の用途の1つとして、剥離体が挙げられる。この剥離体は、粘着シート、接着シート、粘着テープ基材、工程紙等として使用される。これら剥離体については、特開平10-80972号公報

(WPI: 98-254960/日本石油化学(株))に詳述されている。この剥離体にも、より高い生産性、接着強度、耐熱性が要望されている。本発明は、特開平10-80972号公報に記載された発明の改良発明に当たるものである。

また、押出ラミネーション成形によって製造される成形体の他の用途としては、紙との積層体またはそれを用いた紙容器が挙げられる。メタロセン系触媒によって得られるmLLDPEを用いた紙容器は、特開平9-29868号公報(WPI:97-160443/大日本印刷(株))、特開平9-169068号公報(WPI: 97-388884/大日本印刷(株))、特開平9-187900号公報(WPI: 97-419926/大日本印刷(株))、特開平9-142455号公報(WPI: 97-346826/凸版印刷(株))、特開平9-193323号公報(WPI:97-430480/凸版印刷(株))等々に示されている。これら積層体および紙容器にも、より高い生産性、接着強度、耐熱性が要望されている。

また、レトルト用容器としては、LLDPEからなる医療用容器が、特公平5-59831号公報(WO86/024044/バクスター・インターナショナル・インコーポレイテッド)、特公平6-14952号公報(WPI: 87-208701/(株)新素材研究所)に示されている。また、メタロセン系触媒によって得られるmLLDPEを用いた医療用容器が、特開平9-99035号公報(WPI: 97-275661/テルモ(株))、特開平9-155996号公報(WPI:97-368349/東ソー(株))等々に示されている。レトルト用容器の分野においては、使用されるフィルムや容器等のレトルト滅菌処理時に、変形やヒートシール部の剥離などが起こらないことが必要である。そのため、レトルト用容器には、少なくとも110℃以上の耐熱性が要求される。

電線・ケーブルに使用される電気絶縁材としては、メタロセン系触媒によって得られるmLLDPEを用いたものが、特開平8-111121号公報(WPI:96-265520/日立電線(株))、特開平8-111125号公報(WPI:96-265524/日立電線(株))、特開平8-222026号公報(WPI:96-448060/日立電線(株))、特表平6-509905号公報(USP5,246,783/エクソン社)等々に開示されている。

しかしながら、これらのメタロセン系触媒によって得られるmLLDPEは、組成分布および分子量分布が非常に狭く、温度に対する粘度および強度の変化が

非常に急激であるため、成形加工時の温度や押し出し条件等の適応範囲が狭く、成形加工性が悪かった。

これらを改良する方法としては、分子量の異なる成分をmLLDPEにブレンドする方法や、mLLDPEを多段重合によって得る方法などがある。しかしながら、このような改良手段を用いても、メタロセン触媒によるmLLDPEの成形加工性は必ずしも十分なレベルとは言い難い。別の方法としては、メタロセン触媒を用いて製造されたエチレン系重合体と、分子量の異なるチグラー系触媒あるいはフィリップス触媒を用いて製造されたエチレン系重合体とをブレンドする方法が、例えば特表平9-505094号公報に提示されている。しかしながら、この方法で得られた電気絶縁材は、分散性が不十分でメルトフラクチャーを生じたり、機械的強度が低下する欠点を有していた。

本発明者らは、特開平9-17235号公報（／日本石油化学（株））において、上記メタロセン触媒によって得られるmLLDPEを改良し、電気的活性化エネルギーが低く、電気絶縁材料に適した電気絶縁材を提案している。しかしながら、この電気絶縁材は、成形加工性が不十分であるという欠点を有していた。本発明は、特開平9-17235号公報に記載の発明の改良発明に当たるものである。

また、LLDPE、高密度ポリエチレン等の非極性ポリエチレン樹脂は、他の樹脂や金属等の基材に対する接着性、他の樹脂との相溶性等が基本的に乏しい。ポリエチレン樹脂への接着性の付与やポリエチレン樹脂の相溶性の改良のために、不飽和カルボン酸またはその誘導体等の極性基を共重合やグラフトによりポリエチレン樹脂に導入する方法が行われている。

メタロセン系触媒によって得られるmLLDPEを用いた変性LLDPEとしては、特開平6-206947号公報（WPI:94-275906／三井石油化学工業（株））、特開平6-207062号公報（WPI:94-275961／三井石油化学工業（株））、特開平6-206946号公報（WPI:94-275905／三井石油化学工業（株））、特開平6-207058号公報（WPI:94-275960／三井石油化学工業（株））、特開平9-235319号公報（WPI:97-498357／日本石油化学（株））等が挙げられる。しかしながら、これら変性LLDPEは、接着強度、耐熱性が十分でないなどの欠点を有していた。本発明は、特開平9-235319号公報（WPI:97-498357／日本石油化学（株）

）に記載の発明の改良発明に当たるものである。

よって、本発明の第1の目的は、チーグラ型触媒によって得られるLLDPEより優れた機械的強度、光学特性、耐熱性等を有し、しかも従来のメタロセン系触媒によって得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体と同等の低温ヒートシール性、透明性を有しながら、このエチレン・ α -オレフィン共重合体よりも優れた耐熱性、ヒートシール強度および成形加工性を有する特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体を提供することにある。

本発明の第2の目的は、特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体と他のポリオレフィンとの組成物を提供することにある。

本発明の第3の目的は、上記特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体・その組成物から成形される成形体を提供することにある。

これら成形体としては、フィルム、このフィルムを含む積層体、この積層体を利用した剥離体、容器、食品・医療分野で用いられるレトルト用容器、紙容器、電気絶縁材、電線・ケーブル等が挙げられる。特に、電気絶縁材、電線・ケーブルにおいては、成形加工性、機械的強度、電気絶縁性に優れたものを提供することにある。

本発明の第4の目的は、耐熱性、ヒートシール強度および成形加工性に優れ、各種基材に対して優れた接着性を有し、かつ各種樹脂との親和性に優れた極性基含有樹脂材料およびこれを用いた積層体を提供するものである。

発明の開示

本発明者らは、上記目的に沿って鋭意検討した結果、分子量分布が狭いにもかかわらず、比較的広い組成分布を持ち、なおかつ引張強度、耐衝撃性が良好で、低温ヒートシール性と耐熱性を併せ持つエチレン・ α -オレフィン共重合体を見出し、これにより上記目的を達成するに至った。

すなわち、本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、エチレンと炭素数4～12の α -オレフィンとを共重合してなり、下記(A)～(E)の要件を満足することを特徴とする。

(A) 密度が0.92～0.96 g/cm³

(B) メルトフローレート (MFR) が $0.01 \sim 200 \text{ g}/10 \text{ 分}$

(C) 分子量分布 (M_w/M_n) が $1.5 \sim 5.0$

(D) 連続昇温溶出分別法 (TREF) による溶出温度-溶出量曲線のピークが一つであり、かつ、この溶出温度-溶出量曲線の積分溶出曲線から求めた全体の25%が溶出する温度 T_{25} と全体の75%が溶出する温度 T_{75} との差 $T_{75} - T_{25}$ および密度 d が、下記 (式 a) の関係、および下記 (式 b) の関係を満足すること

(式 a)

$$T_{75} - T_{25} \geq -300 \times d + 285 \quad (d < 0.950 \text{ g/cm}^3 \text{ のとき})$$

$$T_{75} - T_{25} \geq 0 \quad (d \geq 0.950 \text{ g/cm}^3 \text{ のとき})$$

(式 b)

$$T_{75} - T_{25} \leq -670 \times d + 644$$

(E) 融点ピークを1ないし2個有し、かつそのうち最も高い融点 T_{m1} と密度 d が、下記 (式 c) の関係を満たすこと

$$T_{m1} \geq 150 \times d - 17 \quad (\text{式 c})$$

このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体は、チーグラ型触媒によって得られるLLDPEより優れた機械的強度、光学特性、耐熱性を有し、しかも従来のメタロセン系触媒によって得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体と同等の低温ヒートシール性、透明性を有しながら、このエチレン・ α -オレフィン共重合体よりも優れた耐熱性、ヒートシール強度および成形加工性を有する。

また、本発明の樹脂組成物は、上記エチレン・ α -オレフィン共重合体1~99重量%と他のポリオレフィン99~1重量%とを含有することを特徴とする。

このような樹脂組成物は、優れた機械的強度、光学特性、耐熱性、ヒートシール強度および成形加工性を有する。

そして、本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体またはその組成物から得られる成形体は、優れた機械的強度、光学特性、耐熱性、ヒートシール強度および生産性を有する。

また、本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体またはその組成物から得られるフィルムは、優れた機械的強度、光学特性、耐熱性、ヒートシール強度および生産性を有する。

また、本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体またはその組成物を用いた積層体、剥離体、容器、レトルト用容器および紙容器は、優れた生産性、接着強度、耐熱性を有する。

また、本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体およびその組成物から得られる電気絶縁材は、優れた成形加工性、機械的強度、電気絶縁性を有する。

また、本発明の極性基含有樹脂材料は、エチレン・ α -オレフィン共重合体を含む樹脂材料中に、下記(a)～(e)から選択された一種のモノマー単位を樹脂材料1g当り $10^{-8} \sim 10^{-3} \text{mol}$ 有することを特徴とする。

[モノマー]

a : カルボン酸基または酸無水基含有モノマー

b : エポキシ基含有モノマー

c : ヒドロキシル基含有モノマー

d : アミノ基含有モノマー

e : シラン基含有モノマー

このような極性基含有樹脂材料は、耐熱性、ヒートシール強度および成形加工性に優れ、各種基材に対して優れた接着性を有し、かつ各種樹脂との親和性に優れる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のエチレン共重合体のTREF曲線の一例を示すグラフである。

図2は、体積抵抗測定用電極系を示す図であり、(a)は上面図、(b)は側断面図である。

図3は、水トリの測定装置を示す側断面図である。

図4は、本発明の電力ケーブルの一例を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のエチレンと炭素数4～12の α -オレフィンとの共重合体（以下、エ

チレン共重合体と記す)の炭素数4~12の α -オレフィンとは、炭素数が4~12、好ましくは5~10の α -オレフィンである。この α -オレフィンとしては、具体的には、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなどが挙げられる。

また、これらの α -オレフィンの含有量は、通常、合計で30モル%以下、好ましくは3~20モル%の範囲が望ましい。

本発明のエチレン共重合体の(A)密度は、0.92~0.96 g/cm³、好ましくは0.92~0.94 g/cm³、さらに好ましくは0.925~0.935 g/cm³の範囲である。密度が0.92 g/cm³未満では、剛性、耐熱性が劣る。密度が0.96 g/cm³を超えると、エチレン共重合体が硬くなりすぎるため、引裂強度、衝撃強度等の機械的強度が低くなる。

本発明のエチレン共重合体の(B)メルトフローレート(以下、MFRと記す)は、0.01~200 g/10分、好ましくは0.05~50 g/10分、さらに好ましくは0.1~30 g/10分の範囲である。MFRが0.01 g/10分未満では、成形加工性が不良となる。MFRが200 g/10分を超えると、機械的強度が低くなる。

本発明のエチレン共重合体の(C)分子量分布(Mw/Mn)は、1.5~5.0の範囲、好ましくは2.0~4.0、より好ましくは2.3~4.0、さらに好ましくは2.5~3.5の範囲である。Mw/Mnが1.5未満では、成形加工性が劣る。Mw/Mnが5.0を超えると、耐衝撃性が劣る。

一般に、エチレン共重合体の分子量分布(Mw/Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)を求め、それらの比(Mw/Mn)を算出することにより求めることができる。

本発明のエチレン共重合体は、図1に示すように、(D)連続昇温溶出分別法(TREF)による溶出温度-溶出量曲線のピークが一つであり、かつこの溶出温度-溶出量曲線の積分溶出曲線から求めた全体の25%の量が溶出する温度、すなわち溶出温度-溶出量曲線を積分して得られた面積が、全体の25%の面積となる温度T₂₅と、全体の75%が溶出する温度、すなわち溶出温度-溶出量曲

線を積分して得られた面積が、全体の25%の面積となる温度 T_{75} との差 $T_{75}-T_{25}$ および密度 d が、下記(式a)の関係、および下記(式b)の関係を満足するものである。

(式a)

$$T_{75}-T_{25} \geq -300 \times d + 285 \quad (d < 0.950 \text{ g/cm}^3 \text{ のとき})$$

$$T_{75}-T_{25} \geq 0 \quad (d \geq 0.950 \text{ g/cm}^3 \text{ のとき})$$

(式b)

$$T_{75}-T_{25} \leq -670 \times d + 644$$

$T_{75}-T_{25}$ と密度 d が上記(式a)の関係を満足しない場合には、ヒートシール強度と耐熱性が劣る。上記(式b)の関係を満足しない場合には、低温ヒートシール性が劣る。

本発明に係るTREFの測定方法は下記の通りである。酸化防止剤(例えば、ブチルヒドロキシトルエン)を加えたオルソジクロロベンゼン(ODCB)に、試料濃度が0.10重量%となるように試料を加え、140℃で加熱溶解する。この試料溶液5mlを、ガラスビーズを充填したカラムに注入し、4℃/hrの冷却速度で25℃まで冷却し、試料をガラスビーズ表面に沈着する。次に、このカラムにODCBを一定流量で流しながら、カラム温度を50℃/hrの一定速度で昇温しながら、試料を順次溶出させる。この際、溶剤中に溶出する試料の濃度は、メチレンの非対称伸縮振動の波数2925 cm⁻¹に対する吸収を赤外検出機で測定することにより連続的に検出される。この値から、溶液中のエチレン・ α -オレフィン共重合体の濃度を定量分析し、溶出温度と溶出速度の関係を求める。TREF分析によれば、極少量の試料で、温度変化に対する溶出速度の変化を連続的に分析出来るため、分別法では検出できない比較的細かいピークの検出が可能である。

また、本願発明のエチレン共重合体は、(E)融点ピークを1ないし2個有し、かつそのうち最も高い融点 T_{m1} と密度 d が、下記(式c)の関係を満足することが必要である。

$$T_{m1} \geq 150 \times d - 17 \quad (\text{式c})$$

上記融点 T_{m1} と密度 d が上記(式c)の関係を満足しないと、耐熱性が劣る。

本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、特開平8-32533号公報に記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体を改良したものであり、これとはポリマーの構造が異なるものである。具体的には、本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体の連続昇温溶出分別法（TREF）による溶出温度－溶出量曲線のピークは1つであるのに対し、特開平8-32533号公報に記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体のTREFピークは複数である。また、特開平8-32533号公報に記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、耐熱性の特徴を示す上記（E）の要件を満足せず、本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体よりも耐熱性等に劣る。

また、本発明のエチレン共重合体は、さらに下記（F）の要件を満足することが望ましい。

（F）メルトテンション（MT）とメルトフローレート（MFR）が、下記（式d）の関係を満足すること

$$\log MT \leq -0.572 \times \log MFR + 0.3 \quad (\text{式d})$$

MTとMFRが上記（式d）の関係を満足することにより、フィルム成形等の成形加工性が良好なものとなる。

本発明のエチレン共重合体は、分子量分布が狭いにもかかわらず、組成分布が比較的広いため、引張強度、衝撃強度等の機械的強度が強く、ヒートシール強度、抗ブロッキング性に優れ、しかも耐熱性のよいものとなる。

本発明のエチレン共重合体は、従来の典型的なメタロセン系触媒、すなわち、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子と周期律表第IV族の遷移金属化合物を含む少なくとも1種の触媒の存在下で得られるエチレン共重合体より分子量分布が広い。さらに、本発明のエチレン共重合体は、チーグラ系触媒で得られる低密度エチレン- α -オレフィン共重合体より優れた低温ヒートシール性を有している。よって、本発明のエチレン共重合体は、これらのエチレン共重合体とは明確に区別されるものである。

本発明のエチレン共重合体は、前記特定のパラメーターを満足すれば、触媒、製造方法等は、特に限定はされない。本発明のエチレン共重合体は、少なくとも共役二重結合を持つ有機環状化合物と周期律表第IV族の遷移金属化合物を含む

触媒の存在下にエチレンと炭素数 4～12 の α -オレフィンを共重合させて得られるエチレン共重合体であることが望ましい。このようなエチレン共重合体は、引張強度、衝撃強度等の機械的強度が強く、ヒートシール強度、抗ブロッキング性に優れ、しかも耐熱性に優れる。

本発明のエチレン共重合体は、特に以下の a1～a4 の化合物を混合して得られる触媒で重合することが望ましい。このようなエチレン共重合体は、上記触媒を使用することにより容易に製造することができる。

a1：一般式 $Me^1R^1_pR^2_q(OR^3)_rX^{1}_{4-p-q-r}$ で表される化合物（式中、 Me^1 はジルコニウム、チタン、ハフニウムを示し、 R^1 および R^3 はそれぞれ炭素数 1～24 の炭化水素基を示し、 R^2 は 2，4-ペンタンジオナート配位子またはその誘導体、ベンゾイルメタナート配位子、ベンゾイルアセトナート配位子またはその誘導体を示し、 X^1 はハロゲン原子を示し、 p 、 q および r はそれぞれ $0 \leq p \leq 4$ 、 $0 \leq q \leq 4$ 、 $0 \leq r \leq 4$ 、 $0 \leq p+q+r \leq 4$ の範囲を満たす整数である。）

a2：一般式 $Me^2R^4_m(OR^5)_nX^{2}_{z-m-n}$ で表される化合物（式中、 Me^2 は周期律表第 I～III 族の元素を示し、 R^4 および R^5 はそれぞれ炭素数 1～24 の炭化水素基を示し、 X^2 はハロゲン原子または水素原子（ただし、 X^2 が水素原子の場合は Me^2 は周期律表第 III 族元素の場合に限る）を示し、 z は Me^2 の価数を示し、 m および n はそれぞれ $0 \leq m \leq z$ 、 $0 \leq n \leq z$ の範囲を満たす整数であり、かつ、 $0 \leq m+n \leq z$ である。）

a3：共役二重結合を持つ有機環状化合物

a4：A1-O-A1 結合を含む変性有機アルミニウムオキシ化合物および／またはホウ素化合物

以下、さらに詳説する。

上記触媒成分 a1 の一般式 $Me^1R^1_pR^2_q(OR^3)_rX^{1}_{4-p-q-r}$ で表される化合物の式中、 Me^1 はジルコニウム、チタン、ハフニウムを示す。これらの遷移金属の種類は限定されるものではなく、複数を用いることもできるが、共重合体の耐候性に優れるジルコニウムが含まれることが特に好ましい。 R^1 および R^3 はそれぞれ炭素数 1～24 の炭化水素基で、好ましくは炭素数 1～12 の炭化水素基、さらに好ましくは炭素数 1～8 の炭化水素基である。具体的にはメチル基、エチル

基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、インデニル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基、トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアラルキル基などが挙げられる。これらには分岐があってもよい。R²は、2，4-ペンタンジオナト配位子またはその誘導体、ベンゾイルメタナト配位子、ベンゾイルアセトナト配位子またはその誘導体を示す。X¹はフッ素、ヨウ素、塩素および臭素などのハロゲン原子を示す。pおよびqはそれぞれ、 $0 \leq p \leq 4$ 、 $0 \leq q \leq 4$ 、 $0 \leq r \leq 4$ 、 $0 \leq p + q + r \leq 4$ の範囲を満たす整数である。

上記触媒成分 a 1 の一般式で示される化合物の例としては、テトラメチルジルコニウム、テトラエチルジルコニウム、テトラベンジルジルコニウム、テトラプロポキシジルコニウム、トリプロポキシモノクロロジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトラブトキシチタン、テトラブトキシハフニウムなどが挙げられる。中でも、特にテトラプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウムなどの Z_r (OR)₄ 化合物が好ましい。これらは2種以上混合して用いても差し支えない。また、前記2，4-ペンタンジオナト配位子またはその誘導体、ベンゾイルメタナト配位子、ベンゾイルアセトナト配位子またはその誘導体の具体例としては、テトラ（2，4-ペンタンジオナト）ジルコニウム、トリ（2，4-ペンタンジオナト）クロライドジルコニウム、ジ（2，4-ペンタンジオナト）ジクロライドジルコニウム、（2，4-ペンタンジオナト）トリクロライドジルコニウム、ジ（2，4-ペンタンジオナト）ジエトキサイドジルコニウム、ジ（2，4-ペンタンジオナト）ジ-n-プロポキサイドジルコニウム、ジ（2，4-ペンタンジオナト）ジ-n-ブトキサイドジルコニウム、ジ（2，4-ペンタンジオナト）ジベンジルジルコニウム、ジ（2，4-ペンタンジオナト）ジネオフィルジルコニウム、テトラ（ジベンゾイルメタナト）ジルコニウム、ジ（ジベンゾイルメタナト）ジエトキサイドジルコニウム、ジ（ジベンゾイルメタナト）ジ-n-プロポキサイドジルコニウム、ジ（ジベンゾイルメタナト）ジ-n-ブトキサイドジルコニウム、ジ（ベンゾイルアセトナト）ジエトキサイドジルコニウム、ジ（ベンゾイルアセトナト）ジ-n

ープロポキサイドジルコニウム、ジ（ベンゾイルアセトナト）ジ－ n －ブトキサイドジルコニウム等が挙げられる。

上記触媒成分 a 2 の一般式 $Me^2R^4_m(OR^5)_nX^{2z-m-n}$ で表される化合物の式中 Me^2 は周期律表第 I ～ III 族元素を示し、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ホウ素、アルミニウムなどである。 R^4 および R^5 はそれぞれ炭素数 1 ～ 24 の炭化水素基、好ましくは炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基、さらに好ましくは炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基である。具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、インデニル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基、トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルブチル基、ネオフィル基などのアラルキル基などが挙げられる。これらには分岐があってもよい。 X^2 はフッ素、ヨウ素、塩素および臭素などのハロゲン原子または水素原子を示すものである。ただし、 X^2 が水素原子の場合は Me^2 はホウ素、アルミニウムなどに例示される周期律表第 III 族元素の場合に限るものである。 z は Me^2 の価数を示す。 m および n はそれぞれ、 $0 \leq m \leq z$ 、 $0 \leq n \leq z$ の範囲を満たす整数であり、かつ、 $0 \leq m + n \leq z$ である。

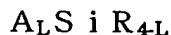
上記触媒成分 a 2 の一般式で示される化合物の例としては、メチルリチウム、エチルリチウムなどの有機リチウム化合物；ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロライドなどの有機マグネシウム化合物；ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛などの有機亜鉛化合物；トリメチルボロン、トリエチルボロンなどの有機ボロン化合物；トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムエトキサイド、ジエチルアルミニウムハイドライドなどの有機アルミニウム化合物等の誘導体が挙げられる。

上記触媒成分 a 3 の共役二重結合を持つ有機環状化合物としては、環状で共役二重結合を 2 個以上、好ましくは 2 ～ 4 個、さらに好ましくは 2 ～ 3 個有する環

を1個または2個以上もち、全炭素数が4～24、好ましくは4～12である環状炭化水素化合物；前記環状炭化水素化合物が部分的に1～6個の炭化水素残基（典型的には、炭素数1～12のアルキル基またはアラルキル基）で置換された環状炭化水素化合物；共役二重結合を2個以上、好ましくは2～4個、さらに好ましくは2～3個有する環を1個または2個以上もち、全炭素数が4～24、好ましくは4～12である環状炭化水素基を有する有機ケイ素化合物；前記環状炭化水素基が部分的に1～6個の炭化水素残基またはアルカリ金属塩（ナトリウムまたはリチウム塩）で置換された有機ケイ素化合物が挙げられる。特に、分子中のいずれかにシクロペンタジエン構造をもつものが望ましい。

上記の好適な化合物としては、シクロペンタジエン、インデン、アズレンまたはこれらのアルキル、アリール、アラルキル、アルコキシまたはアリールオキシ誘導体などが挙げられる。また、これらの化合物がアルキレン基（その炭素数は通常2～8、好ましくは2～3）を介して結合（架橋）した化合物も好適に用いられる。

環状炭化水素基を有する有機ケイ素化合物は、下記一般式で表示することができる。



ここで、Aはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基で例示される前記環状水素基を示し、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などのアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基；フェニル基などのアリール基；フェノキシ基などのアリールオキシ基；ベンジル基などのアラルキル基で示され、炭素数1～24、好ましくは1～12の炭化水素残基または水素を示し、Lは $1 \leq L \leq 4$ 、好ましくは $1 \leq L \leq 3$ である。

上記成分a3の有機環状炭化水素化合物の具体例としては、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、エチルシクロペンタジエン、1,3-ジメチルシクロペンタジエン、インデン、4-メチル-1-インデン、4,7-ジメチルインデン、シクロヘプタトリエン、メチルシクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエン、アズレン、フルオレン、メチルフルオレンのような炭素数5～24

のシクロポリエンまたは置換シクロポリエン、モノシクロペンタジエニルシラン、ビスシクロペンタジエニルシラン、トリスシクロペンタジエニルシラン、モノインデニルシラン、ビスインデニルシラン、トリスインデニルシランなどが挙げられる。

触媒成分 a 4 の $Al-O-Al$ 結合を含む変性有機アルミニウムオキシ化合物とは、アルキルアルミニウム化合物と水とを反応させることにより得られる、通常アルミノキサンと称される変性有機アルミニウムオキシ化合物である。この変性有機アルミニウムオキシ化合物は、分子中に通常 1～100 個、好ましくは 1～50 個の $Al-O-Al$ 結合を含有する。また、変性有機アルミニウムオキシ化合物は線状でも環状でもいずれでもよい。

有機アルミニウムと水との反応は通常不活性化炭化水素中で行われる。該不活性化炭化水素としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素が好ましい。

水と有機アルミニウム化合物との反応比（水/ Al モル比）は通常 0.25/1～1.2/1、好ましくは 0.5/1～1/1 である。

ホウ素化合物としては、テトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸トリエチルアルミニウム（トリエチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ジメチルアニリニウム（ジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラ（3,5-ジフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

上記触媒成分 a 1～a 4 は、それらを混合接触させて使用しても良いが、好ましくは無機担体および/または粒子状ポリマー担体（a 5）に担持させて使用することが望ましい。

該無機物担体および/または粒子状ポリマー担体（a 5）としては、炭素質物、金属、金属酸化物、金属塩化物、金属炭酸塩またはこれらの混合物あるいは熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等が挙げられる。該無機物担体に用いることができる好適な金属としては、鉄、アルミニウム、ニッケルなどが挙げられる。

具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 等、またはこれらの混合物が挙げられ、 SiO_2 - Al_2O_3 、 SiO_2 - V_2O_5 、 SiO_2 - TiO_2 、 SiO_2 - V_2O_5 、 SiO_2 - MgO 、 SiO_2 - Cr_2O_3 等が挙げられる。これらの中でも SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選択された少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

また、有機化合物としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれも使用できる。具体的には、粒子状のポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリノルボルネン、各種天然高分子およびこれらの混合物等が挙げられる。

上記無機物担体および／または粒子状ポリマー担体は、このまま使用することもできるが、好ましくは予備処理としてこれらの担体を有機アルミニウム化合物や $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 結合を含む変性有機アルミニウム化合物などに接触処理させた後に成分a5として用いることもできる。

本発明のエチレン共重合体は、上述の触媒成分の中に塩素等のハロゲンを含まない触媒を使用して製造することにより、ハロゲン濃度が多くとも10ppm以下、好ましくは5ppm以下、さらに好ましくは実質的に含まないもの（2ppm以下）とすることが可能である。

このような塩素等のハロゲンフリーのエチレン共重合体を用いることにより、従来のような酸中和剤を使用する必要がなくなり、化学的安定性、衛生性が優れ、特に食品用包装材料や医療用等の分野において好適に活用されるフィルムを提供することができる。

本発明のエチレン共重合体は、前記触媒の存在下、実質的に溶媒の存在しない気相重合法、スラリー重合法、溶液重合法等で製造され、実質的に酸素、水等を断った状態で、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素等に例示される不活性炭化水素溶媒の存在下または不存在下で製造される。重合条件は特に限定されないが、重合温度は通常15～350℃、好ましくは20～200℃、さらに好ましくは50～110℃であ

り、重合圧力は低中圧法の場合通常常圧～70 kg/cm²G、好ましくは常圧～20 kg/cm²Gであり、高圧法の場合通常1500 kg/cm²G以下が望ましい。重合時間は低中圧法の場合通常3分～10時間、好ましくは5分～5時間程度が望ましい。高圧法の場合、通常1分～30分、好ましくは2分～20分程度が望ましい。また、重合法としては、一段重合法、水素濃度、モノマー濃度、重合圧力、重合温度、触媒等の重合条件が互いに異なる2段階以上の多段重合法などを用いることができ、特に限定されるものではない。

本発明の樹脂組成物は、上記特定の要件を満足するエチレン共重合体（以下、（I）エチレン共重合体と記す）99～1重量%と、この（I）エチレン共重合体とは異なる他のポリオレフィン（以下、（II）他のポリオレフィンと記す）1～99重量%とを含有するものである。本発明の樹脂組成物は、好ましくは、（I）エチレン共重合体5～99重量%と、（II）他のポリオレフィン95～1重量%とを含有するからなるであり、さらに好ましくは（I）エチレン共重合体10～99重量%と、（II）他のポリオレフィン90～1重量%とを含有するものである。

本発明における（II）他のポリオレフィンとしては、上述の（I）エチレン共重合体とは異なるポリオレフィン樹脂の全てが挙げられる。特に、（IIa）密度が0.86～0.97 g/cm³のエチレン単独重合体またはエチレンと α -オレフィンとの共重合体、（IIb）高圧ラジカル重合法によるエチレン系重合体、（IIc）ポリプロピレン系樹脂、（IId）エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムが好ましいものとして挙げられる。

前記（IIa）密度が0.86～0.97 g/cm³のエチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体とは、上述の（I）エチレン共重合体で規定される特定のパラメータを満たさないものであり、従来公知のチグラー系触媒、フィリップス触媒（以下両者を含めて従来型触媒と記す）、あるいはカミンスキー系触媒、メタロセン系触媒を用いて重合されるエチレン・ α -オレフィン共重合体である。これらエチレン（共）重合体は、一般的に（I）エチレン共重合体より分子量分布あるいは組成分布が広いものである。これらエチレン（共）重合体は、高・中・低圧法およびその他の公知の方法により得られるエチレン単独

重合体、エチレンと炭素数3～12の α -オレフィンとの共重合体であって、密度が0.86～0.91 g/cm³未満の超低密度ポリエチレン（以下VLDPEと称す）、および密度が0.91～0.94 g/cm³未満の線状低密度ポリエチレン（以下LLDPEと称す）、密度が0.94～0.97 g/cm³の中・高密度ポリエチレン（以下MDPEまたはHDPEと称す）を包含するものである。

上記従来型触媒による高密度ポリエチレン（HDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）の密度は、0.94～0.97 g/cm³の範囲である。直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）の密度は、0.91～0.94 g/cm³の範囲であり、好ましくは0.91～0.93 g/cm³の範囲である。これらのMFRは、0.005～100 g/10分、好ましくは0.05～50 g/10分、さらに好ましくは0.08～30 g/10分の範囲である。Mw/Mnは2.5～13、好ましくは3～8の範囲である。

上記従来型触媒による超低密度ポリエチレン（VLDPE）とは、密度が0.86～0.91 g/cm³未満、好ましくは0.88～0.905 g/cm³、MFRが0.01～20 g/10分、好ましくは0.1～10 g/10分の範囲のものである。

超低密度ポリエチレン（VLDPE）は、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）とエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム（EPR、EPDM）との中間の性状を示すポリエチレンである。また、VLDPEは、示差走査熱量測定法（DSC）による最大ピーク温度（Tm）が60℃以上、好ましくは100℃以上であり、沸騰n-ヘキサン不溶分が10重量%以上の性状を有する。VLDPEは、少なくともチタンおよび／またはバナジウムを含有する固体触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いて重合され、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）が示す高結晶部分とエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムが示す非晶部分とを合わせ持つ樹脂である。VLDPEとしては、LLDPEの特徴である機械的強度、耐熱性等と、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムの特徴であるゴム状弾性、耐低温衝撃性などがバランスよく共存しているものが好ましい。

上記具体的な α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ドデセンなどを挙げることができる。これらのうち好ましいのは、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンであり、特に好ましいのは1-ブテンまたは1-ヘキセンである。エチレン共重合体中の α -オレフィン含有量は40モル%以下であることが好ましい。

上記(II b) 高圧ラジカル重合法によるエチレン系重合体としては、高圧ラジカル重合法による密度0.91~0.94 g/cm³のエチレン単独重合体、エチレン・ビニルエステル共重合体、エチレン・ α , β -不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレンと不飽和ジカルボン酸またはその無水物との共重合体、エチレンと α , β -不飽和カルボン酸エステルと不飽和ジカルボン酸またはその無水物との共重合体等が挙げられる。

上記高圧ラジカル重合法による密度0.91~0.94 g/cm³のエチレン単独重合体とは、公知の高圧ラジカル重合法による低密度ポリエチレンである。この低密度ポリエチレン(LDPE)のMFRは、0.05~100 g/10分、さらに好ましくは0.1~50 g/10分の範囲である。フィルム成形においては、MFRが0.05~20 g/10分の範囲であれば、メルトテンションが適切な範囲となり、成形加工性が向上する。また、密度は0.91~0.94 g/cm³、さらに好ましくは0.912~0.935 g/cm³の範囲である。この範囲であれば、メルトテンションが適切な範囲となり、成形加工性が向上する。メルトテンションは、1.5~25 g、好ましくは3~20 g、さらに好ましくは3~15 gである。また、分子量分布Mw/Mnは、3.0~12、好ましくは4.0~8.0である。メルトテンションは樹脂の弾性項目であり、上記の範囲であれば成形加工性が良好となる。

上記エチレン・ビニルエステル共重合体は、高圧ラジカル重合法で製造され、エチレンを主成分とし、エチレンとプロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオル酢酸ビニルなどのビニルエステル単量体と他の不飽和単量体との共重合体である。これらの中でも特に好ましいものとしては、エチレン・酢酸ビニル共重

合体を挙げることができる。すなわち、エチレン50～99.5重量%、酢酸ビニル0.5～50重量%および他の不飽和単量体0～25重量%からなる共重合体が好ましい。

前記他の不飽和単量体とは、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等の炭素数3～10のオレフィン類、C2～C3アルカンカルボン酸のビニルエステル類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、グリシジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸および無水マレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物類などの群から選ばれた少なくとも1種である。

上記エチレン・ α 、 β -不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレンと不飽和ジカルボン酸またはその無水物との共重合体、およびエチレンと α 、 β -不飽和カルボン酸エステルと不飽和ジカルボン酸またはその無水物との共重合体としては、高圧ラジカル重合法で製造されるエチレン・(メタ)アクリル酸メチル共重合体、エチレン・(メタ)アクリル酸エチル共重合体、エチレン・(メタ)アクリル酸メチル・無水マレイン酸共重合体、エチレン・(メタ)アクリル酸エチル・無水マレイン酸共重合体、エチレン・無水マレイン酸共重合体等を挙げることができる。すなわち、エチレン50～99.5重量%、(メタ)アクリル酸エステル0.5～50重量%および不飽和ジカルボン酸またはその無水物0～25重量%からなる共重合体が好ましい。

上記他の不飽和ジカルボン酸またはその無水物としては、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸などが挙げられる。また、その接着性を損なわない範囲で他のモノマーを共重合させても良い。

これらのMFRは、一般的には0.01～100g/10分、好ましくは0.1～70g/10分、さらに好ましくは1～50g/10分の範囲である。MFRが0.01g/10分未満では成形加工性が不良となり、100g/10分を超えると強度が不十分となる。

前記(IIc)ポリプロピレン系樹脂としては、プロピレン単独重合体、プロピレンと α -オレフィンとのランダム共重合体、ブロック共重合体等が挙げられる。

前記 (II d) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムとしては、エチレンおよびプロピレンを主成分とするランダム共重合体 (EPM)、これに第3成分としてジエンモノマー (ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン等) を加えたものを主成分とするランダム共重合体 (EPDM) が挙げられる。

本発明の樹脂組成物に配合される (II) 他のポリオレフィンの種類は、それぞれ要求される特性、用途によって異なる。例えば、高い耐熱性が要求される場合には、HDPE、LLDPEが選択される。また、透明性が要求される場合には低密度ポリエチレンまたはポリプロピレンを用いることが好ましい。

本発明の (I) エチレン共重合体およびその組成物には、その特性を損なわない範囲で、飽和または不飽和脂肪酸アミド、飽和または不飽和高級脂肪酸金属塩等の滑剤；シリカ、炭酸カルシウム、タルク、ゼオライト、炭酸マグネシウム、アルキレンビス飽和または不飽和高級脂肪酸アミド等の抗ブロッキング剤を添加することが可能である。しかしながら、本発明の (I) エチレン共重合体は、抗ブロッキング性にたいへん優れていることから、これら滑剤、抗ブロッキング剤を必ずしも添加する必要はない。また、滑剤として飽和または不飽和高級脂肪酸金属塩を添加しない場合、中和剤も添加する必要がない。特に食品、医薬品用途では、衛生上の問題から、これら滑剤、抗ブロッキング剤、中和剤は添加されないことが好ましい。

また、本発明の (I) エチレン共重合体およびその組成物には、その特性を損なわない範囲で、フェノール系抗酸化剤および／またはリン系抗酸化剤を添加することが可能である。しかしながら、本発明の (I) エチレン共重合体は、成形時の温度が従来のものに比べ低くすることが可能であることから、これら抗酸化剤を必ずしも添加する必要はない。特に食品、医薬品および電子部材等の用途では、衛生上および不純物の問題から、これら抗酸化剤は添加されないことが好ましい。

さらに、本発明の (I) エチレン共重合体には、本発明の目的を損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂を混合してもよい。また、本発明の (I) エチレン共重合体には、必要に応じて帯電防止剤、耐候剤、紫外線吸収剤、防曇剤、有機ある

いは無機系顔料、分散剤、核剤、難燃剤、発泡剤、架橋剤などの公知の添加剤を添加することができる。

本発明の成形体は、本発明の（I）エチレン共重合体またはその組成物から製造される成形体である。本発明の成形体の好ましい態様としては、フィルムが挙げられる。本発明のフィルムは、通常空冷インフレーション成形、空冷二段冷却インフレーション成形、Tダイフィルム成形、水冷インフレーション成形等で加工することにより得ることができる。

本発明のフィルムの厚さは、一般的にはその扱い易さから10～200 μm であり、好ましくは30～100 μm である。

本発明のフィルムの成形法の一例として、インフレーション成形によるインフレーションフィルムの成形法を示す。

インフレーション成形は、一般には120～250℃の温度で、押出機によりサーキュラーダイを通して押し出し、空冷式エアリングより吹き出す空気に接触させて急冷し、固化させてピンチロールで引き取った後、枠に巻き取るにより行われる。また、抗酸化剤・安定剤等の添加剤を使用しない場合には、120～180℃の温度範囲の低温成形することが望ましい。本発明の（I）エチレン共重合体およびその組成物の特徴の1つは、このような低温成形が可能であることである。

フィルムの引取速度は20～120 m/分であり、ブローアップ比は1.5～4.0、好ましくは1.7～3.0の範囲である。

ブローアップ比が1.5未満では優れた強度、縦・横の強度バランスを発現することができない。一方、ブローアップ比が4.0を超えると成形時にバブルの振動が大きくなり、成形安定性が失われる。

また、インフレーション成形時のフロストライン高さは、100 mm～700 mm、好ましくは300 mm～600 mmの範囲である。フロストライン高さが、100 mm未満では強い風量の冷却エアが必要となり、成形時のバブルの振動が大きくなり、成形安定性が失われる。フロストライン高さが700 mmを超えると弱い風量の冷却エアでバブルが徐冷されるため、強度を発現することができない虞が生じる。

さらに低温成形の場合、120～180℃、好ましくは140～170℃、より好ましくは150～160℃の温度範囲で成形することが望ましい。成形温度が120℃未満ではメルトフラクチャーやサージング（押出変動）が発生する。成形温度が180℃を超えると、抗酸化剤・熱安定剤等の添加剤を使用しない場合に、酸化劣化等を主因とするゲル、フィッシュアイが発生する。

本発明のフィルムは、耐衝撃性、引裂強度、透明性、低温ヒートシール性、ホットタック性、耐熱性等を有しているので、規格袋、砂糖袋、油物包装袋、水物包装袋等の各種包装用フィルムや農業用資材、バッグインボックス用内袋等に好適である。

また、本発明のフィルムは、他の基材と積層し、シーラントフィルムとして各種の包装材、容器等に使用することが可能である。これらの積層体は押出ラミネーション法、ドライラミネーション法、サンドラミネーション法、共押出Tダイ法、共押出インフレーション法などによって、基材に積層される。具体的には特開平9-59442号公報に詳述され、本発明はそれに準拠して行うことができる。

本発明において用いられる基材としては、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、エチレン・酢酸ビニル共重合体鹼化物、ポリ塩化ビニリデン等の樹脂フィルムまたはシート（これらの延伸物、印刷物、金属等の蒸着物等の二次加工したフィルム、シートを包含する）、アルミニウム、鉄、銅、これらを主成分とする合金等の金属箔または金属板、セロファン、紙、織布、不織布等が挙げられる。

一般的な包装材に用いられる基材の具体例としては、セロファン、延伸ナイロン、無延伸ナイロン、特殊ナイロン（MXD6等）、K-ナイロン（ポリ塩化ビニリデンコート）等のナイロン基材、延伸PET、無延伸PET、K-PET等のPET（ポリエチレンテレフタレート）系基材、延伸PP（OPP）、無延伸PP（CPP）、K-PP、共押出フィルムPP等のポリプロピレン系基材、延伸HDPEフィルム、ポリスチレン系フィルム等の合成樹脂フィルム類、アルミニウム蒸着PET、アルミニウム蒸着PP、紙材、LDPEラミコート紙材等が挙げられる。これらは印刷が施されたものであってもよい。

さらに、これら基材には、必要に応じてコロナ放電処理、フレイム処理、プラ

ズマ処理、紫外線処理、アンカーコート処理、オゾン処理等の各種前処理が施されていてもよい。

上記積層体の中でも本発明の（I）エチレン共重合体またはその組成物からなる層と、バリヤー層および／または（II）他のポリオレフィンからなる層とを有する積層体が好ましい。

具体的にはSLLDPE／紙、SLLDPE+LDPE／紙／SLLDPE+LDPE、SLLDPE+LDPE／OPP、SLLDPE+LDPE／OPP／SLLDPE+LDPE、SLLDPE／PA、SLLDPE／PA／SLLDPE、SLLDPE／PEs、SLLDPE／PEs／SLLDPE、SLLDPE／EVOH、SLLDPE／EVOH／SLLDPE、SLLDPE／不織布、SLLDPE／Al箔、SLLDPE+HDPE／紙／SLLDPE等が挙げられる。

（ここで、SLLDPE：本発明の（I）エチレン共重合体、LDPE：高圧ラジカル法低密度ポリエチレン、OPP：二軸延伸ポリプロピレン、PA：ポリアミド、EVOH：エチレン・酢酸ビニル共重合体酸化物、PEs：ポリエステル、Al箔：アルミニウム箔）

本発明の成形体の一つの態様として、剥離体が挙げられる。本発明の剥離体（剥離紙）とは、上記基材と本発明の（I）エチレン共重合体またはその組成物からなる層と剥離剤層とを有するものである。本発明の剥離体は、粘着シート、接着シート、粘着テープ基材、工程紙等として使用される。

剥離紙とは、紙などの基材に剥離剤層を設けたものであり、その剥離剤の塗工性、剥離性能の向上を図るため、基材と剥離剤層の間に、いわゆる目止め層を介在させることが行われる。

そのような目止め層には、通常、安価な、高圧ラジカル重合法によって得られる低密度ポリエチレンを単独で、または、チーグラー系触媒を用いて得られるエチレンの単独重合体である高密度ポリエチレンおよびエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体である直鎖状低密度ポリエチレンを、高圧ラジカル重合法によって得られる低密度ポリエチレンに混合したものが使用されている。

特に昨今では、該剥離体の製造工程においては、さらなるコストダウンを目的として、剥離剤層の形成工程の短縮化が図られている。剥離剤層の形成工程は、

一般に、剥離剤の塗工工程と乾燥工程からなる。時間短縮のためには、乾燥工程をより短時間に行う必要がある。そこで、乾燥温度をより高くすることが望まれる。しかしながら、乾燥温度を高くすると、目止め層で使用されている高圧ラジカル重合法によって得られる低密度ポリエチレンのような融点の低い物質が、乾燥工程時に、融解し、ピンホールが多数発生してしまうという問題があった。

この問題を解決すべく、高圧ラジカル重合法によって得られる低密度ポリエチレンに、より高融点の直鎖状低密度ポリエチレンや高密度ポリエチレンをブレンドする方法が採られていた。しかしながら、これらのブレンド物においても、乾燥温度が融点以上であると融解し、耐熱性が充分でないことから、ピンホールの発生のおそれがあった。そのため、さらなるコストダウンを図ることができないでいた。そこで、本発明者らは、これらの問題が改良された剥離体を、特開平10-80972号公報（WPO98/254960／日本石油化学（株））において提案した。本発明は、この特開平10-80972号公報に記載された発明の更なる改良発明に当たるものである。

本発明の剥離体は、特開平10-80972号公報に開示される技術を踏襲することで成形することが可能である。しかしながら、耐熱性のより高い本発明の（I）エチレン共重合体で目止め層を構成した剥離体は、耐熱性が高いことと、光沢度がよい（表面層が滑らかである）ことと、紙への密着度が高い（紙への食いつきがよい）ことにより、耐熱性、耐ピンホール性、耐熱グロス等に優れ、通常より耐久性が高い（使用回数が多くなる）ものとなる。このような剥離体を使用することにより、表面が良好な合成皮革等の製品が得られるメリットを有する。

本発明の剥離体の基材としては、用途に応じて適宜選択され、限定されるものではないが、紙、織布、不織布等が適用される。紙としては上質紙、クラフト紙、グラシン紙、無機繊維混抄紙、合成樹脂混抄紙等が挙げられる。

本発明の成形体の他の態様としては、本発明の（I）エチレン共重合体またはその組成物を直接射出成形、ブロー成形等によって成形した容器、押出成形等によって成形したフィルム、シートを袋体とした容器、バッグ、前述の積層体を適宜組み合わせた多層体からなる容器などが挙げられる。多層体からなる容器は、本発明の（I）エチレン共重合体またはその組成物、あるいはそれらのフィルム

を内層とすることにより、低温ヒートシール性と耐熱性に優れる。また、本発明の（I）エチレン共重合体またはその組成物は、従来のLLDPEに比べて、ハロゲンを含まないものとするのが可能で、低分子量成分がなく、成形加工性に優れるため、添加剤を配合せずに成形ができる。したがって、本発明の（I）エチレン共重合体またはその組成物を用いた容器は、内容物に移行する成分がなく上記衛生性等の要求される分野においてメリットを有する。

これらの容器の好適な用途の1つとしては、レトルト容器が挙げられる。レトルト用容器とは、レトルト滅菌処理されるものをいい、具体的には、レトルト食品用容器、レトルト食品用バッグ、血液、薬液等を入れる医薬用容器、輸液バッグ等を包含する。本発明のレトルト用容器は、上述のように本発明の（I）エチレン共重合体およびその組成物を直接射出成形、ブロー成形することによって製造される。

また、本発明のレトルト用容器は、押出成形等によって得られたフィルム、シートを有する前述の積層体を適宜組み合わせさせて多層体として形成してもよい。特に輸液バッグにおいては、少なくとも3層の多層構造とし、内外層を密度 0.93 g/cm^3 以上とし、中間層を密度 0.92 g/cm^3 以下とすることにより、耐熱性、透明性、柔軟性、落下強度等に優れたバッグとすることができる。

本発明の（I）エチレン共重合体は、ハロゲンフリーとすることができ、また、成形加工性が良好なことから、添加剤フリーで容器を成形することができる。したがって、本発明のエチレン共重合体を内層に使用することにより、微粒子が非常に少なく、安全性に優れた輸液バッグを提供することが可能である。

他の好適な用途としては紙容器が挙げられる。該紙容器は従来、紙と高圧ラジカル重合法によって得られた低密度ポリエチレン（HpLDPE）との積層体から形成されたものが一般的である。しかしながら、耐熱性の向上や、ダウンゲージ等の要望があり、改良を求められている。一方、本発明の（I）エチレン共重合体または該エチレン共重合体にHpLDPEを配合した組成物は、ハロゲンを含まないものとするのが可能で、また、成形加工性に優れるため、添加剤を配合せずに成形ができることから、衛生性等の要求される食品分野の紙容器への応用が可能となる。

本発明の紙容器は、紙と本発明の（I）エチレン共重合体またはその組成物からなる層との少なくとも2層から形成される積層体を成形したものである。該紙容器は上記剥離体と同様に耐熱性が高いことと、光沢度がよい（表面層が滑らかである）ことと、紙への密着度が高い（紙への食いつきがよい）ことにより、耐熱性、耐ピンホール性等に優れ、通常より耐久性が高いものとなる。このような紙容器は従来の牛乳等の乳製品、果汁、飲料水・醤油、酒容器等として利用される。本発明の容器は耐熱性があるため加熱による殺菌処置ができ、熱い液体をそのままホット充填できる等のメリットを有する。

本発明の成形体の他の態様は、本発明の（I）エチレン共重合体またはその組成物を用い、成形加工性に優れ、しかも機械的強度が低下せず、また電気絶縁性に優れた電気絶縁材、およびこれを用いた電線・ケーブルである。

本発明の電気絶縁材に用いられる（I）エチレン共重合体は、さらに下記（G）の要件を満足することが望ましい。

（G）電気的活性化エネルギーが0.4 eV以下

本発明の電気絶縁材に用いられる（I）エチレン共重合体の電気的活性化エネルギーは、好ましくは0.3 eV以下であり、さらに好ましくは0.25 eV以下である。電気的活性化エネルギーが0.4 eVを超えると、イオンあるいは電子等の荷電担体の量あるいはその移動性が、温度をあげるにより大きく増加し、熱的、化学的安定性が低下する。

この値は従来のポリエチレン材料と比較して非常に小さい値であり、本発明の（I）エチレン共重合体は、それに含まれる荷電担体の量とその移動性が温度の影響を受けにくいという、特殊な構造を持つものと考えられる。

ここで、活性化エネルギーとは、輸送現象の過程で速度定数の温度変化を表すアレニウスの式に含まれる定数の1つをいい、原系から遷移状態を経て生成系に移る過程における遷移状態と原系の状態とのエネルギー差に相当する。特に電気的活性化エネルギーは、電流の温度依存性を示すアレニウスの式で用いられる。ここで電気的活性化エネルギーが小さいことは電流の温度依存性が小さいことを示す。

本発明に係る電気的活性化エネルギー（U）は、次式（アレニウスの式）より

求めることができる。

$$I \propto \exp(-U/kT)$$

(I : 電流、k : ボルツマン定数、T : 絶対温度)

上式に、室温 (20℃) および 90℃での電流値を代入することにより求めることができる。

本発明の電気絶縁材における (I) エチレン共重合体は、前記特定のパラメーターを満足すれば、触媒、製造方法等は、特に限定はされない。本発明の電気絶縁材における (I) エチレン共重合体は、少なくとも共役二重結合を持つ有機環状化合物と周期律表第IV族の遷移金属化合物を含む触媒の存在下にエチレンと炭素数 4 ~ 12 の α -オレフィンとを共重合させて得られるエチレン共重合体であることが望ましい。このような触媒を用いることによって、(I) エチレン共重合体の電氣的活性化エネルギーを 0.4 eV 以下とすることができる。

本発明の電気絶縁材における (I) エチレン共重合体は、特に前記の a1 ~ a4 の化合物の中からハロゲン含有しないものを選択し、それらを混合して得られる触媒によって得られたエチレン共重合体であることが望ましい。このようなエチレン共重合体は、ハロゲン補足剤を添加する必要がなく、電気特性の悪化をきたすことがない。また、該 a1 ~ a4 の化合物を混合して得られる触媒を用いると、(G) 電氣的活性化エネルギーが 0.4 eV 以下の要件を満たすエチレン共重合体を得ることができる。

本発明の電気絶縁材における (I) エチレン共重合体は、上述の触媒成分の中に塩素等のハロゲンを含まない触媒を使用して製造することにより、ハロゲン濃度が多くとも 10 ppm 以下、好ましくは 5 ppm 以下、さらに好ましくは実質的に含まないもの (2 ppm 以下) とすることが可能である。また、成形加工性に優れることから、低温成形が可能となり、誘電正接に悪影響を及ぼす安定剤等を添加する必要がなくなる。

このような塩素等のハロゲンフリーで、かつ添加剤フリーのエチレン共重合体を用いることにより、電気絶縁材の電氣的性能が飛躍的に向上する。

本発明の電気絶縁材は、上述の (I) エチレン共重合体、もしくは (I) エチレン共重合体と (II) 他のポリオレフィンとを有する樹脂組成物から形成される

ものである。

すなわち、本発明の電気絶縁材は、樹脂組成物の場合、(I) エチレン共重合体 99～1 重量%と、(II) 他のポリオレフィン 1～99 重量%とを有するものである。特に (IIb) の低密度ポリエチレンを用いた場合、(I) エチレン共重合体 1～40 重量%と (IIb) 低密度ポリエチレン 60～99 重量%とを有する電気絶縁材は、ハロゲンフリーを維持でき、電気絶縁性が良好なものとなる。

また、(IIb) のエチレン・ビニルエステル共重合体や、エチレンと α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体は、耐水トリ―性をさらに向上させるため、この特性を特に要求される場合に好ましく用いられる。

また、配合される (II) 他のポリオレフィンの種類は、それぞれ要求される特性によって異なる。具体的には成形加工性を重視する場合は高圧ラジカル重合によるエチレン (共) 重合体、ケーブル製造時の取扱い性や経済性、耐熱性等を重視する場合は低、中、高圧下で得られる線状低密度ポリエチレン、中・高密度ポリエチレン等が用いられる。

本発明の電気絶縁材は、本発明の樹脂組成物をそのまま用いても差し支えない。しかしながら、耐熱性および機械的強度をより向上させるためには、本発明の樹脂組成物を架橋して用いることが望ましい。架橋の方法としては、特に限定はされないが、有機過酸化物等のラジカル発生剤による架橋、電子線架橋、シラン架橋等の方法を用いることができる。中でも、経済的に安価であることから有機過酸化物等のラジカル発生剤による方法が好ましい。

ラジカル発生剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、 α 、 α -ビス (*t*-ブチルパーオキシジイソプロピル) ベンゼン、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキシン、アゾビスイソブチロニトリル等の過酸化物、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン、2, 3-ジエチル-2, 3-ジフェニルブタン、2, 3-ジエチル-2, 3-ジ (*p*-メチルフェニル) ブタン、2, 3-ジエチル-2, 3-ジ (ブromoフェニル) ブタン等が挙げられる。

上記架橋においては、これらラジカル発生剤の内、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (t-ブチルパーオキシ) ヘキシンなどを使用するのがよい。また、ラジカル発生剤は、電気絶縁材の合計100重量部に対して0. 01~5重量部、好ましくは0. 1~3重量部の範囲で使用される。

本発明の電気絶縁材には、必要に応じて無機フィラー、有機フィラー、酸化防止剤、滑剤、有機あるいは無機系顔料、紫外線防止剤、光安定剤、分散剤、銅害防止剤、中和剤、可塑剤、核剤、顔料等を添加してもよい。

本発明の電気絶縁材は、電線・ケーブル、コンデンサーの絶縁材、X線発生装置等の高電圧部分の絶縁、配電用コードなどに使用できる。

本発明の電線・ケーブルは、前記電気絶縁材、またはこれを架橋した絶縁層で構成された電線・ケーブルである。

また、本発明の電線・ケーブルは、例えば、少なくとも導体上に本発明の電気絶縁材を通常の押出被覆法によって被覆し、絶縁層を構成した電線ケーブルである。本発明の電線・ケーブルは、必要に応じて、導体部分を集合線にしたり、導体と絶縁層の間に半導電層を設けてもよく、絶縁層の外部に難燃性の樹脂層を構成してもよい。

本発明の電線・ケーブルの具体例としては、銅製の集合線からなるワイヤーに導電性炭素または金属粉を加えた樹脂組成物を被覆して半導電層を形成し、その上に本発明の電気絶縁材を被覆して絶縁層を形成し、さらにその上に金属シート層または半導電層を形成し、最外部に難燃性樹脂や鼠忌避性樹脂を被覆してなるケーブルが挙げられる。他の具体例としては、銅製の単線に炭素または金属粉を加えた樹脂組成物を被覆して半導電層を形成し、その上に本発明の電気絶縁材を被覆して絶縁層を形成し、さらにその上に金属フィルム層を形成し、かかる銅線被覆体を数本~数十本組み合わせ、最外部に難燃性樹脂や鼠忌避性樹脂を被覆してなるケーブル等が挙げられる。特に、本発明の電気絶縁材は高圧の電気に対して特に効果が著しく、大容量ケーブル、直流ケーブルとして好適に使用される。

以上説明したように、本発明の電気絶縁材にあつては、上述の特定の要件を満足するエチレン・ α -オレフィン共重合体を有するものであるもので、成形加工性

に優れ、しかも機械的強度が低下せず、また電気絶縁性に優れたものとなる。

また、本発明の電線・ケーブルは、前記電気絶縁材を用いているので、機械的特性、電気絶縁性に優れたものとなる。

本発明の極性基含有樹脂材料は、本発明の（I）エチレン・ α -オレフィン共重合体を含む樹脂材料中に、下記（a）～（e）から選択された一種のモノマー単位を樹脂材料1g当り $10^{-8} \sim 10^{-3}$ mol有することを特徴とする。

〔モノマー〕

a：カルボン酸基または酸無水基含有モノマー

b：エポキシ基含有モノマー

c：ヒドロキシル基含有モノマー

d：アミノ基含有モノマー

e：シラン基含有モノマー

また、本発明の極性基含有樹脂材料は、さらに（II）他のポリオレフィンと（IV）ゴムとを有し、かつ（I）エチレン・ α -オレフィン共重合体が5重量%以上、（II）他のポリオレフィン系樹脂が95重量%以下、（IV）ゴムが40重量%以下であることが望ましい。

また、前記（I）エチレン共重合体、（II）他のポリオレフィンおよび（IV）ゴムの少なくとも一種が、前記a～eから選択された少なくとも一種のモノマー単位を含有した樹脂またはゴムであることが望ましい。

また、前記（II）他のポリオレフィンが、（IIa）密度が $0.86 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ のエチレン単独重合体またはエチレンと α -オレフィンとの共重合体、（IIb）高圧ラジカル重合法によって得られるエチレン系重合体から選択された少なくとも1種であることが望ましい。

そして、本発明の積層体は、上述のいずれかの極性基含有樹脂材料からなる層と、基材からなる層で少なくとも構成されることを特徴とする。

本発明の極性基含有樹脂材料を接着樹脂材料として使用する場合は、（I）エチレン共重合体に（a）カルボン酸基または酸無水基含有モノマー、または（b）エポキシ基含有モノマーをグラフトした変性エチレン・ α -オレフィン共重合体を用いることが望ましく、特に（a）カルボン酸基または酸無水基含有モノマ

ーをグラフトした変性エチレン・ α -オレフィン共重合体を用いることが好ましい。

以下本発明の極性基含有樹脂材料および積層体を詳述する。

本発明の極性基含有樹脂材料に用いられる (I) エチレン共重合体および (II) 他のポリオレフィン、上述のエチレン・ α -オレフィン共重合体、他のポリオレフィンと共通であり、特に限定されるものではない。

また (IV) ゴムとしては、例えば、エチレンプロピレン系ゴム、ブタジエン系ゴム、エチレン-ブテンゴム、イソブチレンゴム、イソプレン系ゴム、天然ゴム、ニトリルゴムなどが挙げられる。これらは単独で用いても、混合物で用いてもよい。これらの中でも、機械的強度の向上が良好であることから、エチレンプロピレン系ゴムおよびエチレン-ブテンゴムが好ましい。

エチレンプロピレン系ゴムとしては、例えば、エチレンおよびプロピレンを主成分とするランダム共重合体 (EPR)、およびこれらに第3成分としてジエンモノマー (ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン等) を加えたものを主成分とするランダム共重合体 (EPDM) が挙げられる。

ブタジエン系ゴムとは、ブタジエンを構成要素とする共重合体である。ブタジエン系ゴムとしては、例えば、スチレン-ブタジエンブロック共重合体 (SBS) およびその水添または部分水添誘導体であるスチレン-ブタジエン-エチレン共重合体 (SBES)、1,2-ポリブタジエン (1,2-PB)、無水マレイン酸-ブタジエン-スチレン共重合体、コアシェル構造を有する変性ブタジエンゴム等が挙げられる。

本発明の極性基含有樹脂材料においては、(I) エチレン共重合体、(II) 他のポリオレフィン、(IV) ゴムの少なくとも一種が、前記 a~e から選択された少なくとも一種のモノマー単位を含有した樹脂又はゴムで構成される。例えば、(I) エチレン共重合体、(II) 他のポリオレフィン、(IV) ゴムの少なくとも一種に前記モノマーを直接グラフトさせたものでも良いし、前記モノマーを共重合体成分として含む (II) 他のポリオレフィン、(IV) ゴムのいずれかを配合したものでも良い。

本発明の極性基含有樹脂材料の組成は、(I) エチレン共重合体が5重量%以

上、(II) 他のポリオレフィンが95重量%以下、および(IV) ゴムが40重量%以下であり、好ましくは(I) エチレン共重合体が10重量%以上、(II) 他のポリオレフィンが90重量%以下、および(IV) ゴムが40重量%以下である。

本発明の極性基含有樹脂材料において、(I) エチレン共重合体が5重量%未満では、機械的特性、低温ヒートシール性、透明性、耐熱性、成形加工性、接着性等の効果が発揮できない虞が生じる。また、(IV) ゴムが40重量%を超えると、機械的強度が弱くなり好ましくない。

また、樹脂材料中のモノマー単位の濃度は、樹脂材料1gに対して 1×10^{-8} ~ 1×10^{-3} mol、好ましくは 1×10^{-7} ~ 1×10^{-4} molの範囲である。モノマー単位濃度が 1×10^{-8} mol未満では接着性、親和性、化学反応性等の改質効果が十分でない。モノマー単位濃度が 1×10^{-3} を超えると、熱安定性が十分でなくなり、かつ経済的でない。

本発明の極性基含有樹脂材料に、前記a~eから選択された少なくとも一種のモノマー単位を含有させる方法としては、炭素数2~12の α -オレフィンと該モノマーとの共重合体、またはこれら炭素数2~12の α -オレフィンの単独重合体や交互共重合体に該モノマーをグラフト変性したものを配合する方法が挙げられる。

グラフト変性する方法としては、ラジカル開始剤の存在下、前記a~eから選択された少なくとも一種のモノマーを(I) エチレン共重合体、(II) 他のポリオレフィン、または(IV) ゴムに押出機内で反応させる熔融法、あるいは溶液中で反応させる溶液法等が挙げられる。

a: カルボン酸基または酸無水基含有モノマーとしては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等の α 、 β -不飽和ジカルボン酸またはこれらの無水物、アクリル酸、メタクリル酸、フラン酸、クロトン酸、ビニル酢酸、ペンテン酸等の不飽和モノカルボン酸などが挙げられる。

b: エステル基含有モノマーとしては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチルなどが挙げられる。中でも、アクリル酸メチルが好ましい。

c : ヒドロキシル基含有モノマーとしては、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

d : アミノ基含有モノマーとしては、2-アミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシルアミノエチル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

e : シラン基含有モノマーとしては、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセチルシラン、ビニルトリクロロシラン等の不飽和シラン化合物などが挙げられる。

これらモノマーの中では、a : カルボン酸基または酸無水基含有モノマーであるマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等の α , β -不飽和ジカルボン酸またはこれらの無水物が好ましい。中でも、無水マレイン酸が性能と経済性等の観点から好ましく使用される。

前記ラジカル開始剤としては、有機過酸化物、ジヒドロ芳香族、ジクミル化合物等が挙げられる。

有機過酸化物としては、例えば、ヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジー-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジアルキル (アリル) パーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、ジオクタノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、パーオキシ琥珀酸、パーオキシケタール、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキシン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキサン、*t*-ブチルオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等が挙げられる。

ジヒドロ芳香族としては、ジヒドロキノリンまたはその誘導体、ジヒドロフラン、1, 2-ジヒドロベンゼン、1, 2-ジヒドロナフタレン、9, 10-ジヒドロフェナントレン等が挙げられる。

ジクミル化合物としては、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン、2, 3-ジエチル-2, 3-ジフェニルブタン、2, 3-ジエチル-2, 3-ジ (*p*-メチルフェニル) ブタン、2, 3-ジエチル-2, 3-ジ (*p*-プロモフェ

ニル) ブタン等が例示され、特に2, 3-ジエチル-2, 3-ジフェニルブタンが好ましく用いられる。

本発明の極性基含有樹脂材料(ランダム共重合体、グラフト共重合を含む)における好ましい組み合わせの具体例を以下に示す。

<1>第1の好ましい例としては、①(α)極性基含有エチレン共重合体、②(I)エチレン共重合体と(β)極性基含有の他のポリオレフィンからなる組成物、③(I)エチレン共重合体と(γ)極性基含有のゴムとからなる組成物、④(α)極性基含有エチレン共重合体と(β)極性基含有の他のポリオレフィンと(γ)極性基含有のゴムとからなる組成物の群より選ばれる1種の極性基含有樹脂材料が挙げられる。

<2>第2の好ましい例としては、(α)極性基含有エチレン共重合体、(β)極性基含有の他のポリオレフィン系樹脂、および(γ)極性基含有のゴムのいずれか一種と、(I)エチレン共重合体、(II)他のポリオレフィン、および(IV)ゴムの少なくとも一種とからなり、かつ少なくとも(I)エチレン共重合体を含有する極性基含有樹脂材料が挙げられる。

<3>第3の好ましい例としては、(α)極性基含有エチレン共重合体、(β)極性基含有の他のポリオレフィン、および(γ)極性基含有のゴムから選ばれる二種と、(I)エチレン共重合体、(II)他のポリオレフィン、および(IV)ゴムの少なくとも一種とからなり、かつ少なくとも(I)エチレン共重合体を含有する極性基含有樹脂材料が挙げられる。

本発明の極性基含有樹脂材料には、その使用目的に応じ、極性基含有樹脂材料の特性を損なわない範囲において、他の熱可塑性樹脂、酸化防止剤、滑剤、顔料、紫外線吸収剤、核剤等の添加剤を配合しても良い。特に酸化防止剤は焼けやゲルの発生を抑えるために有効である。

本発明の極性基含有樹脂材料に用いられる(I)エチレン共重合体は、分子量分布が狭いにもかかわらず、比較的広い組成分布を持つため、本発明の極性基含有樹脂材料は、引張強度、耐衝撃性が良好で、低温ヒートシール性と高耐熱性を併せ持ち、さらに接着性、親和性、化学反応性、帯電防止性などを有する。このような極性基含有樹脂材料は、例えば、他の基材との接着性の良好な接着性剤、

エンジニアリングプラスチックの相溶化剤、樹脂の印刷性、染色性、塗装性等を改質するための樹脂改質剤、樹脂とフィラー等との強度を向上させるためのカップリング剤、あるいは電気材料等に使用される。特に、本発明の極性基含有樹脂材料は、多層フィルムにおける接着層、良好な性状を有する化学反応性フィルム、または帯電防止フィルムなどに用いられる。

本願発明の積層体は、前記極性基含有樹脂材料からなる層と、基材からなる層とを有するものである。

前記基材としては、ポリオレフィン、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリスチレン、木材、繊維および金属箔からなる群より選ばれた少なくとも1種類が好ましい。

本発明の積層体は、極性基含有樹脂材料が有する接着性、親和性、化学反応性、帯電防止性等と、ポリオレフィンが有する良好な成形加工性、耐水性、耐薬品性、柔軟性等の特性、あるいは、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリアミド、ポリエステル、金属箔が有する良好なガス遮断性、あるいは、ポリスチレン、金属箔が有する剛性、あるいは、木材、繊維が有する機械的強度等を兼ね備えた材料である。

本発明の積層体に用いられるポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなどのオレフィン単独重合体；エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの相互共重合体；エチレンと酢酸ビニルとの共重合体などのエチレン・ビニルエステル共重合体；エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・メタクリル酸エチル共重合体などのエチレンと不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸エステルなどとの共重合体、およびそれらの混合物などが挙げられる。

ポリアミドとしては、例えば、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン6-12などが挙げられる。木材としては、例えば、ベニヤ、合板、木質繊維板、パーティクルボードなどが挙げられる。繊維としては、例えば、炭素繊維や無機質材料から成る各種繊維、織布、不織布などが挙げられる。金属箔としては、例えば、アルミニウム、鉄、亜鉛、

銅などの箔があげられる。

前記の中でも、特にエチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリアミド、ポリエステルもしくは金属箔からなる層を有する積層体は、ガス遮断性に優れており、食品あるいは薬剤保存用容器、包装体等として好適に用いられる。また、これら積層体は、比較的高温でも接着強度の低下が少なく、例えば調理や殺菌のための煮沸や、屋外、自動車内等の高温に曝される使用にも耐えることができる。

本発明の積層体の形態は、フィルム状、板状、管状、箔状、織布状あるいはびん、容器、射出成形品などいずれでもよく、特に限定はされない。

本発明の積層体の製造方法としては、予め成形されたフィルム、シートに、押出ラミネーション法、ドライラミネーション法、サンドラミネーション法等により他の層を積層する方法、あるいは多層ダイを用いて押出機で熔融された樹脂をダイス先端で接合させ積層構造とする多層インフレーション法、多層Tダイなどの共押出成形法の他に、多層ブロー成形法、射出成形法などの通常の成形法が適用され、特に限定はされない。

特に、本発明の極性基含有樹脂材料の成形加工性が良好であることから、本発明の極性基含有樹脂材料からなる層と、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリアミドもしくはポリエステルからなる層との積層体の製造方法としては、共押出成形が適している。このような積層体は、本発明の極性基含有樹脂材料が有するヒートシール性、耐衝撃強度、耐水性、耐薬品性と、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリアミド、ポリエステルが有するガス遮断性の両者を兼ね備えたものとなる。また、金属箔等との積層はラミネーション法で行うことが好ましい。

本発明の積層体は、外層にエチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物や金属箔からなる層、内層に極性基含有樹脂材料からなる層の構成とすると、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物や金属箔の特性と、極性基含有樹脂材料の特性とが共に生かされるので特に好ましい。また、この積層体にさらに別の層、例えば内側にポリオレフィンからなる層を構成することにより、経済性などの点で優れた積層体を得ることができる。具体的な層構成としては、例えば、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物や金属箔等からなる層（ガス遮断層）／極性基含有樹脂層、

ガス遮断層／極性基含有樹脂層／ポリオレフィン層、ポリオレフィン層／極性基含有樹脂層／ガス遮断層／極性基含有樹脂層／ポリオレフィン層等が挙げられる。

以上説明したように、本発明の極性基含有樹脂材料にあつては、上述の特定の要件を満足する（I）エチレン共重合体を含む樹脂材料中に、上述のa～eの特定のモノマー単位を有するものであるので、接着性、親和性、化学反応性、および帯電防止性を有し、かつ優れた機械的特性、低温ヒートシール性、透明性、耐熱性、成形加工性を有する他の基材との接着性、親和性に優れたものとなる。

また、極性基含有樹脂材料が、（I）エチレン共重合体5重量%以上と、（II）他のポリオレフィン95重量%以下と、（IV）ゴム40重量%以下を含有する樹脂組成物であつて、これらのうちの少なくとも一種が、前記a～eから選択された少なくとも一種のモノマー単位を有するものである場合、接着性、親和性、化学反応性、および帯電防止性などの各種機能性と、（II）他のポリオレフィン系樹脂、（IV）ゴムの有する各種特性を兼ね備えたものとなる。

さらに、前記（II）他のポリオレフィンが、（IIa）密度0.86～0.97 g/cm³のエチレン（共）重合体、（IIb）高圧ラジカル重合法によって得られるエチレン系重合体からなる群より選ばれた少なくとも1種である場合、成形加工性、機械的強度等がより優れたものとなる。

実施例

次に実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

（試験法）

〔密度〕

密度はJIS K6760に準拠して測定した。

〔MFR〕

MFRはJIS K6760に準拠して測定した。

〔DSCによるT_mの測定〕

厚さ0.2mmのシートを熱プレスで成形し、このシートから約5mgの試料

を打ち抜いた。この試料を230℃で10分保持した後、2℃/分にて0℃まで冷却した。その後、試料を再び10℃/分で170℃まで昇温しながら示差走査熱量測定 (Differential scanning calorimetry) を行い、現れた最高温ピークの頂点の温度を最高ピーク温度 T_{ml} とした。

[Mw/Mn]

GPC (ウォーターズ社製150C型) を用いて、試料のMwとMnを測定した。溶媒として135℃のODCBを使用した。カラムは東ソーのGMH_{HR}-H (S) を使用した。

[TREF]

カラムを140℃に保って試料を注入して4℃/hrで25℃まで降温し、ポリマーをガラスビーズ上に沈着させた後、カラムを下記条件にて昇温して各温度で溶出したポリマー濃度を赤外検出器で検出した。

溶媒: ODCB、流速: 1ml/分、昇温速度: 50℃/hr、検出器: 赤外分光器 (波長2925cm⁻¹)、カラム: 0.8cmφ×12cmL (ガラスビーズを充填)、試料濃度: 1mg/ml

[メルトテンション]

メルトテンションは、溶融させたポリマーを一定速度で延伸したときの応力をストレインゲージにて測定することにより決定した。測定試料は造粒してペレットにしたものを用い、東洋精機製作所製MT測定装置を使用して測定した。使用するオリフィスは穴径2.09mmφ、長さ8mmであり、測定条件は樹脂温度190℃、押出速度20mm/分、巻取り速度15m/分である。

[塩素濃度]

塩素濃度は、蛍光X線法により測定し、10ppm以上の塩素が検出された場合はこれをもって分析値とした。10ppmを下回った場合は、ダイアインスツルメンツ (株) 製TOX-100型塩素・硫黄分析装置にて測定し、2ppm以下についてはNDとし、実質的には含まれないものとした。

(フィルムの性能評価)

[フィルムインパクト]

フィルムインパクトの測定は、東洋精機製フィルムインパクトテスターを用い

て行った。衝撃頭球面は、1/2" ϕ とした。

〔ヘイズ（曇り度）〕

ヘイズは、ASTM D 1003-61に準拠して測定した。

〔クラリティー〕

クラリティーの測定は、（株）村上色彩技術研究所製TM-1D型透明度測定装置を用い、フィルムに垂直に光線を入射させて行った。クラリティーは、フィルムを通過した光線の入射光に対する割合を百分率で表した。このクラリティーの測定はインフレーションフィルムについてのみ行った。

〔低温ヒートシール性〕

テスター産業（株）製ヒートシール試験器を用い、適宜選ばれた数点の温度で、圧力2 kg/cm²、シール幅1 mm、シール時間1秒間の条件下で試料をヒートシールした。シール部を15 mm幅に短冊状に切り出し、引張試験機にて300 mm/分でシール部の剥離試験を行った。ヒートシール温度は、この際の試験片の剥離強度が500 gとなる温度を内挿により求めた値で表した。この温度の低い方が低温ヒートシール性に優れたものとなる。

〔高温レトルト耐性〕

高温レトルト耐性は、フィルム的一端をヒートシールして容器を作製し、中に蒸留水を充填して他端をヒートシールした後、所定温度（110℃、121℃）で20分間高圧蒸気滅菌して評価した。口開きおよびフィルムの白濁を目視により観察し、口開き・白濁ともにならないものを◎、口開きせず、やや白濁したものを○、口開きし、やや白濁したものを△、口開きし、白濁著しいものを×と評価した。

（実施例1～5）

〔固体触媒の調製〕

電磁誘導攪拌機を備えた触媒調製装置に、窒素下で精製したトルエン1000 ml、テトラエトキシジルコニウム（Zr（OEt）₄）22 gおよびインデン74 gを加え、90℃に保持しながらトリプロピルアルミニウム100 gを100分かけて滴下し、その後、同温度で2時間反応させた。40℃に冷却した後、メチルアルモキサンのトルエン溶液（濃度2.5 mmol/ml）を3200 ml

1 添加し 2 時間攪拌した。次にあらかじめ 450°C で 5 時間焼成処理したシリカ（グレース社製、# 952、表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ ） 2000g を加え、室温で 1 時間攪拌の後、 40°C で窒素ブローおよび減圧乾燥を行い、流動性のよい固体触媒を得た。

〔気相重合〕

連続式の流動床気相重合装置を用い、重合温度 80°C 、全圧 $20\text{kgf}/\text{cm}^2$ G でエチレンと 1-ヘキセンの共重合を行った。前記固体触媒を連続的に供給し、エチレン、1-ヘキセンおよび水素を所定のモル比に保つように供給して重合を行い、種々のエチレン共重合体を得た。得られたエチレン共重合体の各物性を上記の試験方法を用いて測定した。結果を表 1 に示す。

〔キャストフィルム成形〕

重合した共重合体粉末は造粒した後、Tダイ成形機（ $65\text{mm}\phi$ 押出機、 650mm 単層コートハンガーダイ、リップギャップ 1mm ）を用い、成形温度 230°C 、押出し量 $40\text{kg}/\text{hr}$ 、引取り速度 $25\text{m}/\text{分}$ 、チルロール温度 45°C で厚さ $50\mu\text{m}$ のフィルムを成形した。得られたフィルムについて上記の評価を行った。結果を表 1 に示す。

表 1

		実施例				
		1	2	3	4	5
物性	密度 d (g/cm ³)	0.926	0.925	0.930	0.936	0.934
	MFR (g/10分)	3.9	2.1	3.5	4.2	2.6
	Mw/Mn	2.6	2.6	2.6	2.7	2.6
	TREFピーク数	1	1	1	1	1
	T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	17.7	13.2	12.4	8.0	7.8
	(-300×d+285)	7.2	7.5	6.0	4.2	4.8
	(-670×d+644)	23.6	24.3	20.9	16.9	18.2
	T _{m1} (°C)	123	124	124	126	125
	(150×d-17)	121.9	121.8	122.5	123.4	123.1
	メルトテンション (g)	0.5	0.8	0.6	0.4	0.8
	(logMT)	-0.30	-0.10	-0.22	-0.40	-0.10
	(-0.572×logMFR+0.3)	-0.04	0.12	-0.01	-0.06	0.06
	塩素濃度 (ppm)	ND	ND	ND	ND	ND
キャスト フィルム	フィルムインパクト (kg-cm/mm)	230	190	200	180	170
	ヘイズ (%)	5.5	7.8	7.9	7.8	8.0
	ヒートシール温度 (°C)	122	123	123	132	132
	高温レトルト耐性(110°C)	○	○	○	◎	◎
	高温レトルト耐性(121°C)	×	×	△	○	○

(比較例 1)

四塩化チタンとトリエチルアルミニウムからなる触媒を用い、気相法にてエチレンと1-ヘキセンを共重合して線状低密度ポリエチレンを得た。実施例1と同様にして線状低密度ポリエチレンの物性の測定、フィルムの作製および評価を行った。結果を表2に示す。

(比較例 2～4)

四塩化チタンとジエチルアルミニウムクロリドからなる触媒を用い、溶液法にてエチレンと4-メチル-1-ペンテンを共重合して得た線状低密度ポリエチレ

ンを得た。実施例1と同様にして線状低密度ポリエチレンの物性の測定、フィルムの作製および評価を行った。結果を表2に示す。

(比較例5)

メタロセン系触媒による市販の線状低密度ポリエチレン（銘柄：アフィニティ HF1030、ダウ・ケミカル株式会社製）を用い、実施例1と同様にして線状低密度ポリエチレンの物性の測定、フィルムの作製および評価を行った。結果を表3に示す。

(比較例6)

メタロセン系触媒による市販の線状低密度ポリエチレン（銘柄：イグザクト3025、エクソン・ケミカル株式会社製）を用い、実施例1と同様にして線状低密度ポリエチレンの物性の測定、フィルムの作製および評価を行った。結果を表3に示す。

(比較例7)

窒素で置換した攪拌機付きの50L加圧反応器に精製トルエン25Lを入れた。次いで、1-ブテンを183g添加し、さらにビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロライド、メチルアルモキサシ [MAO] の混合液（Al/Zrモル比=500）を、Zr濃度が0.33ミリモルとなるよう加えた後、80℃に昇温した。次にエチレンを9kg/cm²Gとなるように張り込み、重合を開始した。エチレンを連続的に重合しつつ、全圧を9kg/cm²Gに維持して1時間重合を行い、エチレン共重合体を製造した。実施例1と同様にしてエチレン共重合体の物性の測定、フィルムの作製および評価を行った。結果を表3に示す。

表 2

		比較例			
		1	2	3	4
物性	密度 d (g/cm ³)	0.927	0.944	0.932	0.926
	MFR (g/10分)	2.0	32	2.0	2.1
	Mw/Mn	4.5	3.2	2.7	2.7
	TREFピーク数	2	1	2	2
	T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	19.5	10.1	10.4	14.6
	(-300×d+285)	6.9	1.8	5.4	7.2
	(-670×d+644)	22.9	11.5	19.6	23.6
	T _{m1} (°C)	125	128	125	124
	(150×d-17)	122.1	124.6	122.8	121.9
	メルトテンション (g)	1.5	測定 不可	1	1
	(logMT)	0.18	—	0	0
	(-0.572×logMFR+0.3)	0.13	—	0.13	0.12
	塩素濃度 (ppm)	120	20	13	15
キャスト フィルム	フィルムインパクト (kg-cm/mm)	80	—	110	150
	ヘイズ (%)	20	—	8.1	5.8
	ヒートシール温度 (°C)	135	138	135	135
	高温レトルト耐性(110°C)	○	△	△	△
	高温レトルト耐性(121°C)	×	×	×	×

表 3

		比較例		
		5	6	7
物性	密度 d (g/cm ³)	0.935	0.911	0.918
	MFR (g/10分)	2.1	1.0	2.0
	Mw/Mn	2.2	2.3	2.4
	TREFピーク数	1	1	2
	T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	3.0	6.4	19.0
	(-300×d+285)	4.5	11.7	9.6
	(-670×d+644)	17.6	33.6	28.9
	T _{mi} (°C)	121	105	115.6
	(150×d-17)	123.3	119.7	120.7
	メルトテンション (g)	2.1	1.6	1.2
	(logM T)	0.32	0.20	0.08
	(-0.572×logMFR+0.3)	0.12	0.18	0.25
	塩素濃度 (ppm)	15	15	ND
キャスト フィルム	フィルムインパクト (kg-cm/mm)	300	—	—
	ヘイズ (%)	4.0	—	—
	ヒートシール温度 (°C)	130	—	—
	高温レトルト耐性(110°C)	△	×	△
	高温レトルト耐性(121°C)	×	×	×

実施例 1～5に見られるように、本発明のエチレン共重合体は、物性のバランスがよく、ハロゲンフリーであるのに対し、比較例 1 の線状低密度ポリエチレンは、塩素濃度が高く、フィルムインパクトが劣るものである。

また、比較例 2～4 の線状低密度ポリエチレンは、比較的フィルムバランスがよいものの、耐熱性が劣り、レトルト処理時の変形が見られる。比較例 5 の線状低密度ポリエチレンも耐熱性に劣り、レトルト処理時の変形が見られる。

(実施例6～10)

[インフレーションフィルム成形]

実施例1～5の気相重合法によって得られたエチレン共重合体および、他のポリオレフィンとして市販の高圧法による低密度ポリエチレン（銘柄：ジェイレックスLD F31N、日本ポリオレフィン（株）製）を用意し、これらを表4に示す配合比でヘンシェルミキサーを用いて5分間混合後、40mmφ押出機にて混練し、ペレット化してエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物を得た。

得られたエチレン・ α -オレフィン共重合体組成物を用い、50mmφのLLDPEフィルム専用成形機に直径100mmφ、リップギャップ2mmのダイスを取りつけ、ブロー比1.9、引き取り速度20m/分、成形温度200℃の成形条件で厚さ30 μ mのフィルムを成形した。得られたフィルムについて各評価を行った。結果を表4に示す。

表 4

		実施例				
		6	7	8	9	10
エチレン 共重合体	配合比 (重量%)	90	80	95	95	95
	密度 (g/cm ³)	0.930	0.930	0.930	0.926	0.934
	MFR (g/10分)	3.8	3.8	3.8	3.9	2.6
	Mw/Mn	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
	TREFピーク数	1	1	1	1	1
	T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	12.4	12.4	12.4	17.7	7.8
	(-300×d+285)	6	6	6	7.2	4.8
	(-670×d+644)	20.9	20.9	20.9	23.6	18.2
	T _{m1} (°C)	124	124	124	123	125
	(150×d-17)	122.5	122.5	122.5	121.9	123.1
	メルトテンション (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.8
	(logMT)	-0.30	-0.30	-0.30	-0.30	-0.10
	(-0.572×logMFR+0.3)	-0.03	-0.03	-0.03	-0.04	0.06
	塩素濃度 (ppm)	ND	ND	ND	ND	ND
他のポリ オレフィン	種類	LDPE	LDPE	LDPE	LDPE	LDPE
	配合比 (重量%)	10	20	5	5	5
	密度 (g/cm ³)	0.924	0.924	0.924	0.924	0.924
	MFR (g/10分)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
インフレ ーション フィルム	ヘイズ (%)	7.5	5.2	9.1	10.0	10.8
	クラリティー(%)	79	78	79	78	76
	フィルムインパクト (kg-cm/mm)	165	160	170	200	160
	ヒートシール温度 (°C)	123	123	123	122	131
	高温レトルト耐性(110°C)	○	○	○	○	◎
	高温レトルト耐性(121°C)	△	△	△	×	○

(実施例 11)

他のポリオレフィンとして、チーグラ系触媒による市販の線状低密度ポリエチレン（銘柄：ジェレックスLL A807F、日本ポリオレフィン（株）製）を用いた以外は実施例6と同様に行った。結果を表5に示す。

(実施例 12～13)

他のポリオレフィンとして、チーグラ系触媒による市販の高密度ポリエチレン（銘柄：ジェレックスHD F5002M、日本ポリオレフィン（株）製）を用いた以外は実施例6と同様に行った。結果を表5に示す。

(実施例 14)

他のポリオレフィンとして、市販のランダムポリプロピレン（銘柄：ジェイアロマー PF731S、日本ポリオレフィン（株）製）を用いた以外は実施例6と同様に行った。結果を表5に示す。

表 5

		実施例			
		11	12	13	14
エチレン 共重合体	配合比 (重量%)	70	70	30	95
	密度 (g/cm ³)	0.930	0.930	0.930	0.930
	MFR (g/10分)	3.8	3.8	3.8	3.8
	Mw/Mn	2.6	2.6	2.6	2.6
	TREFピーク数	1	1	1	1
	T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	12.4	12.4	12.4	12.4
	(-300×d+285)	6.0	6.0	6.0	6.0
	(-670×d+644)	20.9	20.9	20.9	20.9
	T _{m1} (°C)	124	124	124	124
	(150×d-17)	122.5	122.5	122.5	122.5
	メルトテンション (g)	0.5	0.5	0.5	0.5
	(logMT)	-0.30	-0.30	-0.30	-0.30
	(-0.572×logMFR+0.3)	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03
	塩素濃度 (ppm)	ND	ND	ND	ND
他のポリ オレフィン	種類	LLD PE	HDPE	HDPE	PP
	配合比 (重量%)	30	30	70	5
	密度 (g/cm ³)	0.925	0.952	0.952	—
	MFR (g/10分)	0.7	0.21	0.21	9.0
インフレ ーション フィルム	ヘイズ (%)	15.2	11.5	11.9	44.8
	クラリティー(%)	73	73	73	59
	フィルムインパクト (kg-cm/mm)	205	350	250	190
	ヒートシール温度 (°C)	124	125	127	123
	高温レトルト耐性(110°C)	○	◎	◎	○
	高温レトルト耐性(121°C)	△	○	○	△

(比較例 8 ～ 10)

エチレン共重合体の代わりにチーグラ系触媒による市販の線状低密度ポリエチレン（銘柄：ジェレックスLL A820F、日本ポリオレフィン（株）製）を用いた以外は実施例 6 ～ 10 と同様に行った。結果を表 6 に示す。フィルムインパクト、低温ヒートシール性が劣っていた。

表 6

		比較例		
		8	9	10
エチレン 共重合体	種類	LLDPE	LLDPE	LLDPE
	配合比 (重量%)	90	80	95
	密度 (g/cm ³)	0.929	0.929	0.929
	MFR (g/10分)	1.8	1.8	1.8
	Mw/Mn	5.0	5.0	5.0
	TREFピーク数	2	2	2
	T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	17.8	17.8	17.8
	(-300×d+285)	6.3	6.3	6.3
	(-670×d+644)	21.6	21.6	21.6
	T _{ml} (°C)	125	125	125
	(150×d-17)	122.4	122.4	122.4
	メルトテンション (g)	1.7	1.7	1.7
	(logMT)	0.23	0.23	0.23
	(-0.572×logMFR+0.3)	0.15	0.15	0.15
	塩素濃度 (ppm)	120	120	120
他のポリ オレフィン	種類	LDPE	LDPE	LDPE
	配合比 (重量%)	10	20	5
	密度 (g/cm ³)	0.924	0.924	0.924
	MFR (g/10分)	2.0	2.0	2.0
インフレ ーション フィルム	ヘイズ (%)	7.5	5.2	9.1
	クラリティー (%)	79	78	79
	フィルムインパクト (kg-cm/mm)	165	160	170
	ヒートシール温度 (°C)	123	123	123
	高温レトルト耐性(110°C)	○	○	○
	高温レトルト耐性(121°C)	△	△	△

(比較例 1 1)

エチレン共重合体の代わりにチーグラ系触媒による市販の線状低密度ポリエチレン（銘柄：ジェイレックスLL BF 3 3 5 0、日本ポリオレフィン（株）製）を用いた以外は実施例 6 と同様に行った。結果を表 7 に示す。フィルムインパクト、低温ヒートシール性が劣っていた。

(比較例 1 2)

エチレン共重合体の代わりにメタロセン系触媒による市販の線状低密度ポリエチレン（銘柄：アフィニティHF 1 0 3 0、ダウ・ケミカル株式会社製）を用いた以外は実施例 6 と同様に行った。結果を表 7 に示す。低温ヒートシール性、耐熱性が劣っていた。

(比較例 1 3)

エチレン共重合体の代わりにチーグラ系触媒による市販の線状低密度ポリエチレン（銘柄：ジェイレックスLL A 8 2 0 F、日本ポリオレフィン（株）製）を用いた以外は実施例 1 1 と同様に行った。結果を表 7 に示す。低温ヒートシール性が劣っていた。

(比較例 1 4)

他のポリオレフィンを配合しない以外は比較例 1 3 と同様に行った。結果を表 7 に示す。フィルムインパクト、低温ヒートシール性が劣っていた。

表 7

		比較例			
		11	12	13	14
エチレン 共重合体	種類	LLD PE	LLD PE	LLD PE	LLD PE
	配合比 (重量%)	95	95	70	100
	密度 (g/cm ³)	0.922	0.935	0.929	0.929
	MFR (g/10分)	2.0	2.1	1.8	1.8
	Mw/Mn	4.5	2.2	5.0	5.0
	TREFピーク数	2	1	2	2
	T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	19.5	3.0	17.8	17.8
	(-300×d+285)	8.4	4.5	6.3	6.3
	(-670×d+644)	26.3	17.6	21.6	21.6
	T _{ml} (°C)	125	121	125	125
	(150×d-17)	121.3	123.3	122.4	122.4
	メルトテンション (g)	1.9	2.1	1.7	1.7
	(logMT)	0.28	0.32	0.23	0.23
	(-0.572×logMFR+0.3)	0.13	0.12	0.15	0.15
	塩素濃度 (ppm)	120	15	120	120
他のポリ オレフィン	種類	LDPE	LDPE	LLD PE	—
	配合比 (重量%)	5	5	30	—
	密度 (g/cm ³)	0.924	0.924	0.925	—
	MFR (g/10分)	2.0	2.0	0.7	—
インフレ ーション フィルム	ヘイズ (%)	10.0	10.8	18.8	18.0
	クラリティー (%)	78	76	76	75
	フィルムインパクト (kg-cm/mm)	200	160	190	60
	ヒートシール温度 (°C)	122	131	135	135
	高温レトルト耐性(110°C)	○	◎	○	○
	高温レトルト耐性(121°C)	×	○	△	△

(比較例 15～16)

エチレン共重合体の代わりにチーグラ系触媒による市販の線状低密度ポリエチレン（銘柄：ジェイレックスLL A820F、日本ポリオレフィン（株）製）を用い、配合比を変更した以外は実施例12～13と同様に行った。結果を表8に示す。光学特性（ヘイズ、クラリティー）、フィルムインパクト、低温ヒートシール性が劣っていた。

(比較例 17)

エチレン共重合体の代わりにチーグラ系触媒による市販の線状低密度ポリエチレン（銘柄：ジェイレックスLL A820F、日本ポリオレフィン（株）製）を用いた以外は実施例14と同様に行った。結果を表8に示す。フィルムインパクト、低温ヒートシール性が劣っていた。

表 8

		比較例		
		15	16	17
エチレン 共重合体	種類	LLDPE	LLDPE	LLDPE
	配合比 (重量%)	60	30	95
	密度 (g/cm ³)	0.929	0.929	0.929
	MFR (g/10分)	1.8	1.8	1.8
	Mw/Mn	5.0	5.0	5.0
	TREFピーク数	2	2	2
	T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	17.8	17.8	17.8
	(-300×d + 285)	6.3	6.3	6.3
	(-670×d + 644)	21.6	21.6	21.6
	T _{m1} (°C)	125	125	125
	(150×d - 17)	122.4	122.4	122.4
	メルトテンション (g)	1.7	1.7	1.7
	(logMT)	0.23	0.23	0.23
	(-0.572×logMFR+0.3)	0.15	0.15	0.15
	塩素濃度 (ppm)	120	120	120
他のポリ オレフィン	種類	HDPE	HDPE	PP
	配合比 (重量%)	40	70	5
	密度 (g/cm ³)	0.952	0.952	—
	MFR (g/10分)	0.21	0.21	9.0
インフレーション フィルム	ヘイズ (%)	25.3	38.0	20.5
	クラリティー(%)	45	20	82
	フィルムインパクト (kg-cm/mm)	30	30	60
	ヒートシール温度 (°C)	138	140	135
	高温レトルト耐性(110°C)	◎	◎	○
	高温レトルト耐性(121°C)	○	○	△

(実施例15) (比較例18)

実施例2のエチレン共重合体(密度 0.925 g/cm^3 、MFR 2.1 g/10分)を用い、Tダイキャスト法によってフィルムを作製した。ついで、該フィルムに下記の条件でドライラミネートして積層シーラントフィルムを作成した。また、比較のために、従来のチーグラ系触媒から得られた市販の線状低密度ポリエチレン(密度 0.925 g/cm^3 、MFR 2.0 g/10分)を用いて同様の積層シーラントフィルムを得た。

「Tダイフィルム成形条件」

スクリー径： $30\text{ mm}\phi$ 、

Tダイ：面長 300 mm

押出量： 50 rpm

ダイギャップ： 1.2 mm

引取速度： $6.1\sim 6.3\text{ m/分}$

成形温度： $210\sim 240^\circ\text{C}$

フィルム厚み： $50\text{ }\mu\text{m}$

チルロール温度： 40°C

コロナ放電処理：約 45 dyne/cm

「ドライラミネート加工条件」

基材：二軸延伸ナイロンフィルム(厚み $15\text{ }\mu\text{m}$)

ラミネート機：(株)ラボ製、テストコーター MGC-180

アンカーコート剤：東洋モートン(株)製、ポリエーテル系308A/B(配合比=1/1)

貼合面：コロナ放電処理面

エージング：積層後 40°C 、2日

「評価方法」

上記積層体のシーラント面を内面にして袋体を作製した。該袋体の中に蒸留水を充填した後、ヒートシールし、所定温度で耐熱テスト(ボイルテスト：20袋)の評価を行った。その結果を表9に示す。

表 9

ボイル条件	実施例 1 5		比較例 1 8	
	評価	目視観察	評価	目視観察
熱湯 100℃×30分	◎	変化なし	◎	変化なし
レトルト 110℃×30分	○	全袋異常なし 透明性良好	△	9袋に異常あり 若干白濁傾向あり
レトルト 120℃×30分	△	8袋異常あり 白濁あり	×	全袋破袋 強い白濁あり

本願発明のエチレン共重合体を使用した積層体はヒートシール強度が高く、かつ内容物への移行は少ないものであることが判る。

(剥離体の試験方法)

[ネックイン (N I)]

押出機の成形条件を膜厚 30 μ m、引取速度 60 m/分とし、基材上に試料をラミネートし、ラミネート膜の幅 (W) と、ダイス幅 (W_0) との差 (mm) を測定した。 $N I = W_0 - W$

[ドローダウン (D D)]

押出機の回転数を 30 r p m とし、引取速度を徐々に高めた時に、ラミネートフィルムが破れない最高引取速度を測定した。

[耐熱グロス (%)]

ラミネートしたサンプルから A 4 サイズの試験片を切り出し、各温度 (130、135、140、145、150、155、160℃) に保ったオープン内に 30 秒間暴露した後に取り出し、常温に戻した後、グロスを測定した。グロス 50 % 以上を良好と判断した。

(本発明エチレンの共重合体の製造)

実施例 1 で調整した触媒を用いて、実施例 1 と同様にして気相重合し、(I) エチレン共重合体を得た (I-1, I-2, I-3)。これら (I) エチレン共重合体の物性を表 10 に示す。また、比較例に使用した他のポリエチレン系樹脂として、以下のものを用いた。物性を表 11 に示す。

MLL：メタロセン系触媒による線状低密度ポリエチレン

ZLL：チーグラ－系触媒による線状低密度ポリエチレン

HD：チーグラ－系触媒による高密度ポリエチレン

LDPE：高圧ラジカル法低密度ポリエチレン

表 1 0

試料	I-1	I-2	I-3
密度 d (g/cm ³)	0.925	0.932	0.943
MFR (g/10分)	15	17	20
Mw/Mn	2.6	2.6	2.9
TREFピーク数	1	1	1
T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	20.8	16.0	5.7
(-300×d+285)	7.5	5.4	2.1
(-670×d+644)	24.3	20.0	12.2
T _{m1} (°C)	123	125.4	128.2
(150×d-17)	121.8	122.8	124.5
メルトテンション (g)	0.3≤	0.3≤	0.3≤
塩素濃度 (ppm)	ND	ND	ND

表 1 1

試料	IIa-1	IIa-2	I-4	IIb-1	IIb-2
触媒	ZLL	HD	MLL	LDPE	LDPE
密度 d (g/cm ³)	0.923	0.948	0.912	0.922	0.918
MFR (g/10分)	20	9	10	7	7
Mw/Mn	4.6	5.3	2.4	—	—
TREFピーク数	2	2	2	—	—
T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	21.5	6.1	9.6	—	—
(-300×d+285)	8.1	0.6	11.4	—	—
(-670×d+644)	25.6	8.8	33.0	—	—
T _{m1} (°C)	124.1	128.2	106	—	—
(150×d-17)	121.5	125.2	119.8	—	—
メルトテンション (g)	≤0.3	0.3≤	0.3≤		
塩素濃度 (ppm)	130	130	ND	—	—

(実施例 16)

本発明のエチレン・1-ヘキセン共重合体 (I-1) 70重量%および高压ラジカル重合法低密度ポリエチレン (IIb-1) 30重量%からなる樹脂組成物 100重量部に、酸化防止剤 0.09重量部、ステアリン酸カルシウム 0.1重量部を加え、ヘンシェルミキサーで約30秒間均一に混合した後、さらにφ50mmの同方向二軸押出機で混練してペレット化し、樹脂組成物を得た。

押出ラミネータ (モダンマシナリー製、90mmφ、ダイ幅: 800mm) を用いて、厚さが30μmになるように、この樹脂組成物を上質紙上に樹脂温度 315℃で押出ラミネートし、剥離体を製造した。この際のネックイン、ドロダウン、耐熱グロスを測定した。結果を表12に示す。基材である紙に対する樹脂層の食いつきは良く、紙面が良く目止めされていた。また、樹脂組成物の融点をはるかに超えていると思われる温度においても良好な耐熱グロスを示した。

(実施例 17)

本発明のエチレン・1-ヘキセン共重合体をエチレン共重合体 (I-2) にした以外は実施例 16 と同様にして剥離体を製造し、評価した。結果を表12に示す。

(実施例 18)

本発明のエチレン・1-ヘキセン共重合体 (I-3) を用い、高压ラジカル重合法低密度ポリエチレン (IIb-2) を用いた以外は実施例 16 と同様にして剥離体を製造し、評価した。結果を表12に示す。

(実施例 19)

本発明のエチレン・1-ヘキセン共重合体 (I-3) を用い、高压ラジカル重合法低密度ポリエチレン (IIb-1) を用いた以外は実施例 16 と同様にして剥離体を製造し、評価した。結果を表12に示す。

(実施例 20)

実施例 19 の基材の紙を上質紙からクラフト紙に代えた以外は実施例 19 と同様にして剥離体を製造し、評価した。その結果を表12に示す。

表 1 2

試料	実施例				
	16	17	18	19	20
I-1	70				
I-2		70			
I-3			70	70	70
IIa-1					
IIa-2					
I-4					
IIb-1	30	30		30	30
IIb-2			30		
基材	上質紙	上質紙	上質紙	上質紙	クラフト紙
ラミネート成形性					
NI : ネクイン (20 μ m \cdot 100m)	77	79	80	82	78
DD(75rpm)	>250	>250	210	>250	>250
耐熱グロス (%) 30秒間暴露					
130℃	79.6	82.5	88.5	94.5	92.3
135℃	75.4	79.6	76.3	82.2	80.1
140℃	69.5	71.2	70.0	75.5	73.2
145℃	56.7	58.5	57.3	61.0	59.5
150℃	48.2	47.5	51.2	53.2	53.0
155℃	32.5	33.5	35.5	47.8	43.3
160℃	31.5	29.8	25.5	28.8	31.2
50%を切ると見た目が悪くなる					

(比較例 19)

実施例 16 のエチレン・1-ヘキセン共重合体 (I-1) の代わりに、チグラ一触媒による直鎖状低密度ポリエチレン (IIa-1) 70 重量%と、高圧ラジカル重合法低密度ポリエチレン (IIb-1) 30 重量%とを用いた以外は実施例 16 と同様にして剥離体を製造し、評価した。結果を表 13 に示す。

(比較例 20)

比較例 19 において、直鎖状低密度ポリエチレン (IIa-1) の代わりに高密度ポリエチレン (IIa-2) と高圧ラジカル重合法低密度ポリエチレン (IIb-2) を用いた以外は比較例 19 と同様にして剥離体を製造し、評価した。結果を表 13 に示す。

(比較例 2 1)

比較例 1 9 において、直鎖状低密度ポリエチレン (II a - 1) の代わりに高密度ポリエチレン (II a - 2) を用いた以外は比較例 1 9 と同様にして剥離体を製造し、評価した。結果を表 1 3 に示す。

(比較例 2 2)

窒素で置換した攪拌機付きの 5 0 L 加圧反応器に精製トルエン 2 5 L を入れた。次いで、1 - ブテンを 1 8 3 g 添加し、さらにビス (n - ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムクロライド、メチルアルモキサン [MAO] の混合液 (A l / Z r モル比 = 5 0 0) を、Z r 濃度が 0 . 3 3 ミリモルとなるよう加えた後、8 0 °C に昇温した。次にエチレンを 9 k g / c m² G となるよう張り込み、重合を開始した。エチレンを連続的に重合しつつ、全圧を 9 k g / c m² G に維持して 1 時間重合を行い、エチレン共重合体 (I - 4) を製造した。エチレン共重合体 (I - 4) の物性は表 1 1 に示した。このエチレン共重合体 (I - 4) 7 0 重量% と高圧ラジカル重合法低密度ポリエチレン (II b - 2) 3 0 重量% と含有する樹脂組成物を用い、比較例 1 9 と同様にして剥離体を製造し、評価した。結果を表 1 3 に示す。

表 1 3

試料	比較例			
	19	20	21	22
I-1				
I-2				
I-3				
IIa-1	70			
IIa-2		70	70	
I-4				70
IIb-1	30		30	
IIb-2		30		30
基材	上質紙	上質紙	上質紙	上質紙
ラミネート成形性				
NI : ネックイン (20 μ m \cdot 100m)	78	83	97	69
DD(75rpm)	>250	>250	230	230
耐熱グロス (%) 30秒間暴露				
130℃	52.5	79.9	83.2	78.8
135℃	24.5	78.2	78.3	76.5
140℃	22.5	48.5	59.6	65.2
145℃	—	29.8	43.2	49.9
150℃	—	—	23.5	43.1
155℃	—	—	—	—
160℃	—	—	—	—
50%を切ると見た目が悪くなる				

(輸液バッグの実施例)

[本発明のエチレン共重合体]

本発明の (I) エチレン共重合体を実施例 1 の方法と同様にして製造し、以下のエチレン共重合体 (PE 1、PE 2、PE 3) を得た。その物性を表 1 4 に示す。

表 1 4

試料	PE1	PE2	PE3
密度 d (g/cm ³)	0.930	0.935	0.940
MFR (g/10分)	3.5	3.5	3.5
Mw/Mn	2.6	2.7	2.7
TREFピーク数	1	1	1
T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	12.4	8.0	5.2
(-300× d +285)	7.5	5.4	3.0
(-670× d +644)	24.3	20.0	14.2
T _{m1} (°C)	124	126	128
(150× d -17)	122.5	123.4	124
メルトテンション (g)	0.3≤	0.3≤	0.6
塩素濃度 (ppm)	ND	ND	ND

[他の使用樹脂]

PE 4 : 窒素で置換した攪拌機付きの 50 L 加圧反応器に精製トルエン 25 L を入れた。次いで、1-ブテンを 183 g 添加し、さらにビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムクロライド、メチルアルモキサシ [MAO] の混合液 (Al/Zr モル比=500) を、Zr 濃度が 0.33 ミリモルとなるよう加えた後、80 °C に昇温した。次にエチレンを 9 kg/cm²G となるよう張り込み、重合を開始した。エチレンを連続的に重合しつつ全圧を 9 kg/cm²G に維持して 1 時間重合を行い、エチレン共重合体 (PE 4) を製造した。エチレン共重合体 (PE 4) の密度は 0.905 g/cm³、MFR は 3.5 g/10 分であった。

PE 5 : チーグラー系触媒による市販 LLDPE

(密度 : 0.920 g/cm³、MFR : 3.5 g/10 分)

PE 6 : チーグラー系触媒による市販 HDPE

(密度 : 0.950 g/cm³、MFR : 4.0 g/10 分)

PE 7 : チーグラー系触媒による市販 MDPE

(密度 : 0.935 g/cm³、MFR : 3.5 g/10 分)

PE 8 : 上記PE 5のLLDPEにPE 6のHDPEを40重量%ブレンドして密度0.932 g/cm³に調整した。

PE 9 : 市販の高圧ラジカル重合法低密度ポリエチレン

(密度 : 0.928 g/cm³、MFR : 1.2 g/10分)

(実施例21~25) (比較例23~27)

上記樹脂を用いて表15に示される構成の3層共押出フィルムを作成し、これを袋にし、115℃×30分レトルト後のフィルム物性を評価した。結果を表16に示す。

表15

	全厚み (μm)	内層		中間層		外層	
		樹脂	厚み (μm)	樹脂	厚み (μm)	樹脂	厚み (μm)
実施例21	250	PE 2	25	PE 4	200	PE 2	25
実施例22	250	PE 2	10	PE 4	230	PE 2	10
実施例23	250	PE 3	25	PE 4	200	PE 3	25
実施例24	250	PE 3	10	PE 4	230	PE 3	10
実施例25	250	PE 1	25	PE 4	200	PE 1	25
比較例23	250	PE 5	25	PE 4	200	PE 5	25
比較例24	250	PE 7	25	PE 4	200	PE 7	25
比較例25	250	PE 8	25	PE 4	200	PE 8	25
比較例26	250	PE 6	25	PE 4	200	PE 6	25
比較例27	250	PE 2	25	PE 4	200	PE 9	25

表 1 6

	ヒートシール 強度 (g/10mm幅)	透明性 (ヘイズ%)	弾性率 (kg/cm ²)	外観 (目視)
実施例21	4100	9.8	1320	○
実施例22	3800	8.1	1180	○
実施例23	3900	10.2	1440	○
実施例24	3600	9.3	1230	○
実施例25	4200	8.2	1090	○
比較例23	2800	25.1	1250	△
比較例24	2600	21.2	1460	○
比較例25	2700	23.4	1650	○
比較例26	2300	28.1	1830	○
比較例27	—	45.1	—	×(表面融解)

表 1 6 に示されるように比較例 2 3 ～ 2 7 に比べ、実施例 2 1 ～ 2 5 はレトルト (115℃、30分) 後の透明性 (ヘイズ)、ヒートシール強度に優れていることがわかる。

(電気絶縁材の電気的特性)

[体積抵抗測定]

図 2 に示す体積抵抗測定用電極系を用いた。この体積抵抗測定用電極系は、板状の試料 3 の表面に円板状の主電極 1 と、主電極 1 を同心円状に取り囲むリング状のガード電極 2 とを取り付け、試料 3 の裏面に円板状の高圧電極 4 を取り付けたものである。電極材料は、ステンレス鋼板であり試料 3 と接触する面はバフ研磨器により鏡面状態まで研磨した。

測定は、室温 (20℃) および 90℃ の窒素雰囲気下において行った。また測定は、試料 3 を電極系に設置し、主電極 1 と高圧電極 4 の間を 5 分間短絡し試料 3 表面に帯電した電荷を除去した後に行った。90℃ で測定したものは、試料中が均一に 90℃ になるように 7 分間短絡した。

印加電圧は、電池による直流 3300V である。測定器は、振動容量型電流計 (アドバンテスト製 TR8411) を用いた。測定器と電極を結ぶケーブルは

、パイプケーブルを用い、外来ノイズの除去を図った。この測定系では、室温で $3 \times 10^{17} \Omega$ 、 90°C で $3 \times 10^{16} \Omega$ まで安定して測定できる。試料 3 の厚さは、約 0.3 mm であり、試料ごとに厚さを小数以下 2 桁まで測定した。有極電極面積は 19.6 cm^2 である。電流－時間特性の調査から、電圧印加後、吸収電流による電流減少がなくなり、安定して電流が測定できるのは 10 分後とした。よって、電圧印加 10 分後の電流値を測定値とするが、電流が 10 分を経過しても安定しない場合は、5 分程度は安定するのを待ち測定するがそれ以上のものは、測定から除去した。測定から得られた電流値をもとに体積抵抗を求めた。測定は 10 回行い、その平均値をデータとした。

[電氣的活性化エネルギー]

体積抵抗測定時に得られた電流値をもとにして、下記アレニウスの式により電氣的活性化エネルギー (U) を求めた。

$$I \propto \exp(-U/kT)$$

(I : 電流、k : ボルツマン定数、T : 絶対温度)

(電線・電力ケーブルの特性)

[電線被覆性]

電氣絶縁材を銅線上に被覆した後、電線の表面を目視で観察した。表面の荒れがめだつもの、および成形不能であるものを×、表面荒れがめだたないものを○として、電線被覆性を判定した。

[ケーブル製造性]

ケーブルの絶縁層の成形中において、押出し圧力の増加や、偏肉により成形不能となったものを×、偏肉や、絶縁層・半導電層界面に不整を生じず良好にケーブルとなったものを○として、ケーブル製造性を判定した。

[水トリー測定]

水トリーの測定は図 3 に示す装置を用い、室温で 30 日間、 10 kV 、 10 kHz の電圧を印加した。印加終了後、水トリーの発生と進展の状況について染色して顕微鏡で観察し、水トリーの発生・進展がめだつものを×、めだたないものを○として、耐水トリー性を判定した。図 3 に示す水トリーの測定装置は、水トリー測定用試料 11 の下側に設置された導電板 12 と、水トリー測定用試料 11

の上側に設置され、内部に水 1 3 が充填された容器 1 5 と、導電板 1 2 に取り付けられた接地電極 1 4 と、容器 1 5 内の水 1 3 に接する印加電極 1 6 とからなるものであり、容器 1 5 の底部は試料 1 1 となっている。

(実施例 2 6 ~ 3 0)

実施例 1 の重合方法に準拠して、種々のエチレン・1-ヘキセン共重合体 (P E 1 1 ~ 1 5) を得た。これらエチレン共重合体の各物性を上記の試験法を用いて測定した。結果を表 1 7 に示す。

[体積抵抗測定用試料の作製]

エチレン共重合体をホットプレス加工により厚さ 0. 3 mm のシートに成形し、このシートをアルミシートで挟み、1 4 0 °C で 5 分間予熱し、1 4 0 °C、1 0 0 k g / c m² で 5 分間加圧し、加圧下で 1 4 0 °C から 3 0 °C まで 5 分間で冷却して体積抵抗測定用試料を作製した。この試料について体積抵抗を測定した。結果を表 1 7 に示す。

[電線の製造]

エチレン共重合体を 0. 9 mm φ の銅線上に被覆して電線を製造し、その電線被覆性を評価した。結果を表 1 7 に示す。(被覆条件: ダイス径 2. 5 mm、ニップル径 0. 9 5 mm、ダイスニップルクリアランス 5. 3 mm、仕上がり外径 2. 4 5 mm、引き取り速度は 1 0 0 m / m i n)

[電力ケーブルの製造]

エチレン共重合体を絶縁材として用いて図 4 に示す電力ケーブルを製造し、その製造性を評価した。結果を表 1 7 に示す。図 4 の電力ケーブルは、内側から順に、導電性金属の集合線からなる導電部材 2 1、内部半導電層 2 2、エチレン共重合体からなる絶縁層 2 3、外部半導電層 2 4、アルミニウム箔 2 5、保護材料 2 6 (無機系難燃剤入りポリオレフィン) が同心円状に形成されている。

表 1 7

	実施例				
	26	27	28	29	30
エチレン共重合体	PE11	PE12	PE13	PE14	PE15
密度 d (g/cm ³)	0.926	0.925	0.930	0.936	0.934
MFR (g/10分)	3.9	2.1	3.5	4.2	2.6
Mw/Mn	2.6	2.6	2.6	2.7	2.6
TREFピーク数	1	1	1	1	1
T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	17.7	13.2	12.4	8.0	7.8
(-300×d+285)	7.2	7.5	6.0	4.2	4.8
(-670×d+644)	23.6	24.3	20.9	16.9	18.2
T _{m1} (°C)	123	124	124	126	125
(150×d-17)	121.9	121.8	122.5	123.4	123.1
メルトテンション (g)	0.5	0.8	0.6	0.4	0.8
(logMT)	-0.30	-0.10	-0.22	-0.40	-0.10
(-0.572×logMFR+0.3)	-0.04	0.12	-0.01	-0.06	0.06
塩素濃度 (ppm)	ND	ND	ND	ND	ND
体積抵抗(Ωcm) 室温	2.8x10 ¹⁸	2.6x10 ¹⁸	3.5x10 ¹⁸	4.0x10 ¹⁸	3.5x10 ¹⁸
体積抵抗(Ωcm) 90°C	4.0x10 ¹⁷	4.1x10 ¹⁷	5.6x10 ¹⁷	6.0x10 ¹⁷	6.0x10 ¹⁷
電氣的活性化エネルギー (eV)	0.25	0.24	0.24	0.25	0.23
電線被覆性	○	○	○	○	○
ケーブル製造性	○	○	○	○	○
耐水トリ-性	○	○	○	○	○

(比較例 2 8 ~ 3 4)

比較例に用いたエチレン (共) 重合体 (PE 1 6 ~ 2 2) は以下の通りである。
これらエチレン (共) 重合体の各物性は表 1 8 および表 1 9 に示す。

PE 1 6 : 四塩化チタンとトリエチルアルミニウムからなる触媒を用い、気相法にてエチレンと 1-ヘキセンを共重合して線状低密度ポリエチレンを得た。

PE 1 7 : 四塩化チタンとジエチルアルミニウムクロリドからなる触媒を用い、溶液法にてエチレンと 4-メチル-1-ペンテンを共重合して線状低密度ポリ

エチレンを得た。

PE18：四塩化チタンとジエチルアルミニウムクロリドからなる触媒を用い、溶液法にてエチレンと4-メチル-1-ペンテンを共重合して線状低密度ポリエチレンを得た。

PE19：四塩化チタンとジエチルアルミニウムクロリドからなる触媒を用い、溶液法にてエチレンと4-メチル-1-ペンテンを共重合して線状低密度ポリエチレンを得た。

PE20：メタロセン系触媒による市販の線状低密度ポリエチレン（銘柄：アフィニティHF1030、ダウ・ケミカル株式会社製）

PE21：市販の線状低密度ポリエチレン（銘柄：AM1720、日本ポリオレフィン株式会社製）

PE22：市販の高圧法低密度ポリエチレン（銘柄：W3300、日本ポリオレフィン株式会社製）

これらエチレン（共）重合体（PE16～22）を用い、実施例26～30と同様にして体積抵抗測定用試料、電線、電力ケーブルを作製し、評価を行った。結果を表18および表19に示す。

表 18

	比較例			
	28	29	30	31
エチレン (共) 重合体	PE16	PE17	PE18	PE19
密度 d (g/cm ³)	0.927	0.944	0.932	0.926
MFR (g/10分)	2.0	32	2.0	2.1
Mw/Mn	4.5	3.2	2.7	2.7
TREFピーク数	2	1	2	2
T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	19.5	10.1	10.4	14.6
(-300×d+285)	6.9	1.8	5.4	7.2
(-670×d+644)	22.9	11.5	19.6	23.6
T _{m1} (°C)	125	128	125	124
(150×d-17)	122.1	124.6	122.8	121.9
メルトテンション (g)	1.5	測定不可	1	1
(logMT)	0.18	—	0	0
(-0.572×logMFR+0.3)	0.13	—	0.13	0.12
塩素濃度 (ppm)	120	20	13	15
体積抵抗(Ωcm) 室温	1.0x10 ¹⁸	2.8x10 ¹⁸	1.0x10 ¹⁸	1.2x10 ¹⁸
体積抵抗(Ωcm) 90°C	8.0x10 ¹⁴	2.0x10 ¹⁵	6.0x10 ¹⁵	7.8x10 ¹⁴
電氣的活性化エネルギー (eV)	0.93	0.94	0.67	0.95
電線被覆性	×	×	×	×
ケーブル製造性	×	×	×	×
耐水トリ一性	×	×	×	×

表 19

	比較例		
	32	33	34
エチレン (共) 重合体	PE20	PE21	PE22
密度 d (g/cm ³)	0.935	0.935	0.925
MFR (g/10分)	2.1	0.8	3.3
Mw/Mn	2.2	7.7	3.9
TREFピーク数	1	—	—
T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	3.0	—	—
(-300×d+285)	4.5	—	—
(-670×d+644)	17.6	—	—
T _{m1} (°C)	121	—	—
(150×d-17)	123.3	—	—
メルトテンション (g)	2.1	—	—
(logMT)	0.32	—	—
(-0.572×logMFR+0.3)	0.20	—	—
塩素濃度 (ppm)	15	—	—
体積抵抗(Ωcm) 室温	4.0x10 ¹⁷	1.6x10 ¹⁸	2.0x10 ¹⁷
体積抵抗(Ωcm) 90°C	5.0x10 ¹⁴	9.2x10 ¹⁵	2.0x10 ¹⁵
電氣的活性化エネルギー (eV)	0.87	0.67	0.60
電線被覆性	×	○	○
ケーブル製造性	×	○	○
耐水トリ性	×	×	×

(実施例 31)

エチレン共重合体 (PE14) と、他のポリオレフィンとしてエチレン (共) 重合体 (PE18) とを用意し、これらを表 20 に示す配合比でプラストミルで 160°C、5 分間混練し、電気絶縁用樹脂組成物を得た。この組成物について各評価を行った。結果を表 20 に示す。

(実施例 32)

他のポリオレフィン系樹脂としてエチレン (共) 重合体 (PE21) を用いた

以外は実施例 3 1 と同様に行った。結果を表 2 0 に示す。

(実施例 3 3)

他のポリオレフィン系樹脂としてエチレン（共）重合体（PE 2 2）を用いた
 以外は実施例 3 1 と同様に行った。結果を表 2 0 に示す。

表 2 0

	実施例		
	31	32	33
エチレン共重合体	PE14	PE14	PE14
配合比（重量％）	10	10	10
他のポリオレフィン	PE18	PE21	PE22
配合比（重量％）	90	90	90
体積抵抗(Ω cm) 室温	3.6×10^{18}	2.6×10^{18}	3.2×10^{18}
体積抵抗(Ω cm) 90℃	1.0×10^{17}	4.1×10^{17}	1.0×10^{17}
電線被覆性	○	○	○
ケーブル製造性	○	○	○
耐水トリ－性	○	○	○

実施例 2 6 ～ 3 0 に見られるように、本発明の電気絶縁材は、体積抵抗が高く、その温度依存性も小さい。電線被覆性、ケーブル製造性もよく、耐水トリ－性も優れていた。

実施例 3 1 ～ 3 3 に見られるように、本発明の電気絶縁材は、他のポリオレフィンとブレンドしても高い体積抵抗を示し、電線被覆性、ケーブル製造性もよく、耐水トリ－性も優れていた。

比較例 2 8 ～ 3 1 の電気絶縁材は、塩素濃度が高く、また体積抵抗の温度依存性が大きいため、9 0℃の体積抵抗は小さい。また、電線被覆性、ケーブル製造性、耐水トリ－性も劣っていた。比較例 3 2 の電気絶縁材も体積抵抗、電線被覆性、ケーブル製造性、耐水トリ－性が劣っていた。

比較例 3 3、3 4 の電気絶縁材は、電線被覆性、ケーブル製造性が良好であるが、体積抵抗、耐水トリ－に劣っていた。

(極性基含有樹脂材料)

(インフレーションフィルム成形)

得られた極性基含有樹脂材料を造粒して、50 mmφのLLDPEフィルム専用成形機に直径100 mmφ、リップギャップ2 mmのダイスを取りつけ、ブロー比1.9、引き取り速度20 m/分、成形温度200℃の成形条件で厚さ30 μmのフィルムを成形した。

(インフレーションフィルムの性能評価)

[フィルムインパクト]

東洋精機製フィルムインパクトテスターを用いて行った。衝撃頭球面は、1/2" φとした。

[低温ヒートシール性]

テスター産業(株)製ヒートシール試験器を用い、適宜選ばれた数点の温度で、圧力2 kg/cm²、シール幅1 mm、シール時間1秒間の条件下でヒートシールした。シール部を15 mm幅に短冊状に切り出し、引張試験機にて300 mm/分でシール部を剥離試験を行った。この際の試験片の剥離強度が500 gとなる温度を内挿により求めた値で表した。この温度の低い方が低温ヒートシール性に優れたものとなる。

[高温レトルト耐性]

インフレーションフィルムの一端をヒートシールして容器を作製した。この容器の中に蒸留水を充填して他端をヒートシールした後、所定温度(110℃、121℃)で20分間高圧蒸気滅菌し、口開きおよびフィルムの白濁を目視により観察した。口開き・白濁ともにならないものを◎、口開きせず、やや白濁したものを○、口開きし、やや白濁したものを△、口開きし、白濁著しいものを×と評価した。

(接着強度測定)

[エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物との接着強度]

小型多層Tダイを用い、成形温度230℃、チルロール温度25℃、引き取り速度11 m/分の条件で、内層/接着層/中間層/接着層/外層の厚み比が35/10/10/10/35となるように厚さ100 μmの積層体を成形した。こ

ここで、内層および外層にはLLDPE（密度 0.935 g/cm^3 、MFR 2 g/10分 ）、接着層には接着性樹脂材料、中間層にはエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（銘柄：F101B、クラレ社製）を用いた。

この積層体を 15 mm 幅に短冊状に切り出し、 300 mm/分 で接着層と中間層の間を 90° 剥離し、そのときの荷重を測定した。

[ナイロン6との接着強度]

小型多層Tダイを用い、成形温度 230°C 、チルロール温度 25°C 、引き取り速度 13 m/分 の条件で、内層/接着層/外層の厚み比が $30/15/15$ となるように厚さ $60\text{ }\mu\text{m}$ の積層体を成形した。ここで、内層にはLLDPE（密度 0.935 g/cm^3 、MFR 2 g/10分 ）、接着層には接着性樹脂材料、外層にはナイロン6（銘柄：CM1021、東レ社製）を用いた。

この積層体を 15 mm 幅に短冊状に切り出し、 300 mm/分 で接着層と外層の間を 90° 剥離し、そのときの荷重を測定した。

(本発明のエチレン共重合体の製造)

実施例1の重合条件に準拠し、種々のエチレン共重合体（PE31～33）を得た。これらエチレン共重合体の各物性を上記の試験法を用いて測定した。各物性の測定結果を表21に示す。

表 2 1

エチレン共重合体	PE31	PE32	PE33
密度 d (g/cm ³)	0.926	0.930	0.934
MFR (g/10分)	3.9	3.5	2.6
Mw/Mn	2.6	2.6	2.6
TREFピーク数	1	1	1
T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	17.7	12.4	7.8
(-300×d+285)	7.2	6.0	4.8
(-670×d+644)	23.6	20.9	18.2
T _{m1} (°C)	123	124	125
(150×d-17)	121.9	122.5	123.1
メルトテンション (g)	0.5	0.6	0.8
(logMT)	-0.30	-0.22	-0.10
(-0.572×logMFR+0.3)	-0.04	-0.01	0.06
塩素濃度 (ppm)	ND	ND	ND

(他のエチレン共重合体)

また、下記条件で得られたエチレン共重合体の各物性も表 2 2 に示す。

エチレン共重合体 (PE 3 4)

四塩化チタンとトリエチルアルミニウムからなる触媒を用い、気相法にてエチレンと 1-ヘキセンを共重合させて線状低密度ポリエチレン (LLDPE) を得た。

エチレン共重合体 (PE 3 5)

四塩化チタンとジエチルアルミニウムクロリドからなる触媒を用い、溶液法にてエチレンと 4-メチル-1-ペンテンを共重合させて線状低密度ポリエチレン (LLDPE) を得た。

エチレン共重合体 (PE 3 6)

メタロセン系触媒による市販の線状低密度ポリエチレン (銘柄: アフニティ H F 1 0 3 0、ダウ・ケミカル株式会社製) を用いた。

表 2 2

エチレン共重合体	PE34	PE35	PE36
密度 d (g/cm ³)	0.927	0.932	0.935
MFR (g/10分)	2.0	2.0	2.1
Mw/Mn	4.5	2.7	2.2
TREFピーク数	2	2	1
T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	19.5	10.4	3.0
(-300×d+285)	6.9	5.4	4.5
(-670×d+644)	22.9	19.6	17.6
T _{m1} (°C)	125	125	121
(150×d-17)	122.1	122.8	123.3
メルトテンション (g)	1.5	1.0	2.1
(logMT)	0.18	0	0.32
(-0.572×logMFR+0.3)	0.13	0.13	0.20
塩素濃度 (ppm)	120	13	15

(実施例 3 4)

エチレン共重合体 (PE 3 1) 1 0 0 重量部に、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン 0. 0 0 5 重量部を添加し、2 分間ヘンシェルミキサーを用いてドライブレンドを行った。ついで、無水マレイン酸 0. 1 重量部を加え、さらに 2 分間ドライブレンドを行った。得られた混合物を温度 2 5 0 °C に設定した単軸 5 0 mm 混練装置を用いて熔融混練し、極性基含有エチレン共重合体を得た。得られた極性基含有エチレン共重合体に付加した無水マレイン酸の量は $6 \times 10^{-6} \text{mol} / \text{樹脂 1 g}$ 、極性基含有エチレン共重合体の MFR は 3. 2 g / 1 0 分であった。

この極性基含有エチレン共重合体を用いてインフレーションフィルム成形を行い、フィルム性能を評価した。結果を表 2 3 に示す。

(比較例 3 5)

エチレン共重合体 (PE 3 4) を実施例 3 4 と同様に変性し、極性基含有エチ

レン共重合体を得た。得られた極性基含有エチレン共重合体に付加した無水マレイン酸量は $6 \times 10^{-6} \text{mol}$ ／樹脂 1 g、MFRは 1.4 g／10 分であった。この極性基含有エチレン共重合体を用いて実施例 34 と同様にフィルム性能を評価した。結果を表 23 に示す。

TREF による溶出温度－溶出量曲線のピークが 2 個あるエチレン共重合体（PE 34）をグラフト変性した極性基含有エチレン共重合体は、実施例 34 に比べフィルムインパクト、低温ヒートシール性が劣っていた。

表 2 3

		実施例34	比較例35
極性基含有エチレン共重合体	原料樹脂	PE31	PE34
	極性基含有モノマー	無水マレイン酸	
	モノマー量(phr)*	0.1	
	ラジカル開始剤	2,5-ジメチル-2,5-ジ-(<i>t</i> -ブチルパーオキシ)ヘキサン	
	ラジカル開始剤量(phr)*	0.005	
	モノマー含有量 (mol/樹脂1g)	6x10 ⁻⁶	6x10 ⁻⁶
	MFR(g/10分)	3.2	1.4
フィルム性能	フィルムインパクト (kg-cm/mm)	240	90
	ヒートシール温度(℃)	122	135
	高温レトルト耐性(110℃)	○	○
	高温レトルト耐性(121℃)	×	×
	塩素濃度(ppm)	ND	120

*：原料樹脂に対するモノマーもしくはラジカル開始剤の量

(実施例 35)

エチレン共重合体 (PE 32) 100 重量部に、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン 0. 005 重量部を添加し、2 分間ヘンシェルミキサーを用いてドライブレンドを行った。ついで、メチルアクリレート 0. 1 重量部を加え、さらに 2 分間ドライブレンドを行った。得られた混合物を温度 250℃ に設定した単軸 50 mm 混練装置を用いて熔融混練し、極性基含有エチレン共重合体を得た。得られた極性基含有エチレン共重合体に付加したメチルアクリレートの量は $9 \times 10^{-6} \text{mol}$ / 樹脂 1 g、極性基含有エチレン共重合体の MFR は 2. 9 g / 10 分であった。

この極性基含有エチレン共重合体を用いてインフレーションフィルム成形を行い、フィルム性能を評価した。結果を表 24 に示す。

(比較例 36)

エチレン共重合体 (PE 35) を実施例 35 と同様に変性し、極性基含有エチレン共重合体を得た。得られた極性基含有エチレン共重合体に付加したメチルアクリレート量は $9 \times 10^{-6} \text{mol}$ / 樹脂 1 g、MFR は 1. 5 g / 10 分であった。この極性基含有エチレン共重合体を用いて実施例 35 と同様にフィルム性能を評価した。結果を表 24 に示す。

TRE F による溶出温度-溶出量曲線のピークが 2 個あるエチレン共重合体 (PE 35) をグラフト変性した極性基含有エチレン共重合体は、実施例 35 に比べフィルムインパクト、低温ヒートシール性、レトルト耐性が劣っていた。

表 2 4

		実施例35	比較例36
極性基含有エチレン共重合体	原料樹脂	PE32	PE35
	極性基含有モノマー	メチルアクリレート	
	モノマー量(phr)*	0.1	
	ラジカル開始剤	2,5-ジメチル-2,5-ジ-(<i>t</i> -ブチルパーオキシ)ヘキサン	
	ラジカル開始剤量(phr)*	0.005	
	モノマー含有量 (mol/樹脂1g)	9x10 ⁻⁶	9x10 ⁻⁶
	MFR(g/10分)	2.9	1.5
フィルム性能	フィルムインパクト (kg-cm/mm)	220	120
	ヒートシール温度(℃)	122	135
	高温レトルト耐性(110℃)	○	△
	高温レトルト耐性(121℃)	×	×
	塩素濃度(ppm)	ND	10

* : 原料樹脂に対するモノマーもしくはラジカル開始剤の量

(実施例 3 6)

エチレン共重合体 (PE 3 3) 1 0 0 重量部に、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (ターブチルパーオキシ) ヘキサン 0. 0 0 5 重量部を添加し、2 分間ヘンシェルミキサーを用いてドライブレンドを行った。ついで、2-ヒドロキシエチルアクリレート 0. 1 重量部を加え、さらに2 分間ドライブレンドを行った。得られた混合物を温度 2 5 0℃に設定した単軸 5 0 mm 混練装置を用いて熔融混練し、極性基含有エチレン共重合体を得た。得られた極性基含有エチレン共重合体に付加した2-ヒドロキシエチルアクリレートの量は $8 \times 10^{-6} \text{mol} / \text{樹脂 1 g}$ 、極性基含有エチレン共重合体の MFR は $3. 0 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であった。

この極性基含有エチレン共重合体を用いてインフレーションフィルム成形を行い、フィルム性能を評価した。結果を表 2 5 に示す。

(比較例 3 7)

エチレン共重合体 (PE 3 6) を実施例 3 6 と同様に変性し、極性基含有エチレン共重合体を得た。得られた極性基含有エチレン共重合体に付加した2-ヒドロキシエチルアクリレート量は $8 \times 10^{-6} \text{mol} / \text{樹脂 1 g}$ 、MFR は $1. 6 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であった。この極性基含有エチレン共重合体を用いて実施例 3 6 と同様にフィルム性能を評価した。結果を表 2 5 に示す。

$T_{75} - T_{25}$ と密度 d の関係が上述の (式 a)、(式 b) の関係を満たさないエチレン共重合体 (PE 3 6) をグラフト変性した極性基含有エチレン共重合体は、実施例 3 6 に比べフィルムインパクト、低温ヒートシール性が劣っていた。

表 2 5

		実施例36	比較例37
極性基含有エチレン共重合体	原料樹脂	PE33	PE36
	極性基含有モノマー	2-ヒドロキシethylアクリレート	
	モノマー量(phr)*	0.1	
	ラジカル開始剤	2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン	
	ラジカル開始剤量(phr)*	0.005	
	モノマー含有量 (mol/樹脂1g)	8x10 ⁻⁶	8x10 ⁻⁶
	MFR(g/10分)	3.0	1.6
フィルム性能	フィルムインパクト (kg-cm/mm)	215	120
	ヒートシール温度(℃)	123	135
	高温レトルト耐性(110℃)	○	○
	高温レトルト耐性(121℃)	×	×
	塩素濃度(ppm)	ND	10

*：原料樹脂に対するモノマーもしくはラジカル開始剤の量

(実施例 37)

エチレン共重合体 (PE 34) 100 重量部に、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン 0. 005 重量部を添加し、2 分間ヘンシェルミキサーを用いてドライブレンドを行った。ついで、モノマーとして無水マレイン酸 0. 1 重量部を加え、さらに 2 分間ドライブレンドを行った。得られた混合物を温度 250℃ に設定した単軸 50 mm 混練装置を用いて熔融混練し、極性基含有他のポリオレフィンを得た。得られた極性基含有他のポリオレフィンに付加した無水マレイン酸量は $6 \times 10^{-6} \text{mol}$ / 樹脂 1 g、MFR は 0. 6 g / 10 分であった。

この極性基含有他のポリオレフィン 35 重量%、エチレン共重合体 (PE 31) 40 重量%、EPR ゴム (プロピレン量 22 重量%、MFR 2. 1 g / 10 分) 25 重量% を混練し、極性基含有樹脂材料を得た。この極性基含有樹脂材料を用い、上記接着強度の測定方法に従って接着強度の測定を行った。結果を表 26 に示す。

(比較例 38)

実施例 37 で得られた極性基含有他のポリオレフィン 35 重量%、エチレン共重合体 (PE 34) 40 重量%、EPR ゴム (プロピレン量 22 重量%、MFR 2. 1 g / 10 分) 25 重量% を混練し、極性基含有樹脂材料を得た。この極性基含有樹脂材料を用い、上記接着強度の測定方法に従って接着強度の測定を行った。結果を表 26 に示す。

特定の要件を満足する (I) エチレン共重合体を含まない極性基含有樹脂材料は、実施例 37 に比べ接着強度が劣っていた。

表 2 6

		実施例37	比較例38
極性基含有 他のポリオレフィン	原料樹脂	PE34	
	極性基含有モノマー	無水マレイン酸	
	モノマー量(phr)*	0.1	
	ラジカル開始剤	2,5-ジメチル-2,5-ジ- (t-ブチルパーオキシ)ヘキサン	
	ラジカル開始剤量(phr)*	0.005	
	モノマー含有量 (mol/樹脂1g)	6×10^{-6}	
	MFR(g/10分)	0.6	
	配合量(重量%)	35	
エチレン共重合体	種類	PE31	PE34
	配合量(重量%)	40	40
ゴム	配合量(重量%)	25	
極性基含有樹脂材料	エチレン酢酸ビニル 共重合体ケン化物との 接着強度(g)	820	780

*：原料樹脂に対するモノマーもしくはラジカル開始剤の量

(実施例 38)

エチレン共重合体 (PE 34) 70 重量部と EPR ゴム (プロピレン量 22 重量%, MFR 2.1 g/10 分) 30 重量部の混合物に、2,5-ジメチル-2,5-ジ- (t-ブチルパーオキシ) ヘキシン 0.02 重量部を添加し、2 分間ヘンシェルミキサーを用いてドライブレンドを行った。ついで、モノマーとして無水マレイン酸 0.25 重量部を加え、さらに 2 分間ドライブレンドを行った。得られた混合物を温度 230℃ に設定した単軸 50 mm 混練装置を用いて熔融混練し、極性基含有組成物を得た。得られた極性基含有組成物の樹脂成分に付加した無水マレイン酸量は $2 \times 10^{-5} \text{mol}$ / 樹脂 1 g、MFR は 1.2 g/10 分であった。

この極性基含有組成物 60 重量%、エチレン共重合体 (PE 31) 40 重量%を混練し、極性基含有樹脂材料を得た。この極性基含有樹脂材料を用い、上記接着強度の測定方法に従って接着強度の測定を行った。結果を表 27 に示す。

(比較例 39)

実施例 38 で得られた極性基含有組成物 60 重量%、エチレン共重合体 (PE 4) 40 重量%を混練し、極性基含有樹脂材料を得た。この極性基含有樹脂材料を用い、上記接着強度の測定方法に従って接着強度の測定を行った。結果を表 27 に示す。

特定の要件を満足する (I) エチレン共重合体を含まない極性基含有樹脂材料は、実施例 38 に比べ接着強度が劣っていた。

表 27

		実施例38	比較例39
極性基含有組成物	原料樹脂	PE34 70重量% EPRゴム 30重量%	
	極性基含有モノマー	無水マレイン酸	
	モノマー量(phr)*	0.25	
	ラジカル開始剤	2,5-ジメチル-2,5-ジ-(<i>t</i> -ブチルパーオキシ)ヘキシン	
	ラジカル開始剤量(phr)*	0.02	
	モノマー含有量 (mol/樹脂1g)	2×10^{-5}	
	MFR(g/10分)	1.2	
	配合量(重量%)	60	
エチレン共重合体	種類	PE31	PE34
	配合量(重量%)	40	40
極性基含有樹脂材料	エチレン酢酸ビニル 共重合体ケン化物との 接着強度(g)	800	770

*：原料樹脂に対するモノマーもしくはラジカル開始剤の量

(実施例 39)

エチレン共重合体 (PE 34) 100 重量部に、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン 0. 005 重量部を添加し、2 分間ヘンシェルミキサーを用いてドライブレンドを行った。ついで、モノマーとしてメチルアクリレート 0. 1 重量部を加え、さらに 2 分間ドライブレンドを行った。得られた混合物を温度 250℃に設定した単軸 50mm 混練装置を用いて熔融混練し、極性基含有他のポリオレフィンを得た。得られた極性基含有他のポリオレフィンに付加したメチルアクリレート量は $9 \times 10^{-6} \text{mol}$ / 樹脂 1 g、MFR は 1. 3 g / 10 分であった。

この極性基含有他のポリオレフィン 25 重量%、エチレン共重合体 (PE 31) 75 重量%を混練し、極性基含有樹脂材料を得た。得られた極性基樹脂材料についてフィルム性能を評価した。結果を表 28 に示す。

(比較例 40)

実施例 39 で得られた極性基含有他のポリオレフィン 25 重量%、エチレン共重合体 (PE 34) 75 重量%を混練し、極性基含有樹脂材料を得た。得られた極性基含有樹脂材料についてフィルム性能を評価した。結果を表 28 に示す。

特定の要件を満足する (I) エチレン共重合体を含まない極性基含有樹脂材料は、実施例 39 に比べフィルム性能が劣っていた。

表 2 8

		実施例39	比較例40
極性基含有 他のポリオレフィン	原料樹脂	PE34	
	極性基含有モノマー	メチルアクリレート	
	モノマー量(phr)*	0.1	
	ラジカル開始剤	2,5-ジメチル-2,5-ジ-(<i>t</i> -ブチルパーオキシ)ヘキサン	
	ラジカル開始剤量(phr)*	0.005	
	モノマー含有量 (mol/樹脂1g)	9×10^{-6}	
	MFR(g/10分)	1.3	
	配合量(重量%)	25	
エチレン共重合体	種類	PE31	PE34
	配合量(重量%)	75	75
極性基含有樹脂材料	モノマー含有量 (mol/樹脂1g)	2×10^{-6}	2×10^{-6}
	フィルムインパクト (kg-cm/mm)	180	90
	ヒートシール温度(℃)	127	135

*：原料樹脂に対するモノマーもしくはラジカル開始剤の量

(実施例 40)

エチレン共重合体 (PE 34) 100 重量部に、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン 0. 005 重量部を添加し、2 分間ヘンシェルミキサーを用いてドライブレンドを行った。ついで、モノマーとしてグリシジルメタクリレート 0. 15 重量部を加え、さらに 2 分間ドライブレンドを行った。得られた混合物を温度 250℃ に設定した単軸 50 mm 混練装置を用いて熔融混練し、極性基含有他のポリオレフィンを得た。得られた極性基含有他のポリオレフィンに付加したグリシジルメタクリレート量は $7 \times 10^{-6} \text{mol}$ / 樹脂 1 g、MFR は 1. 2 g / 10 分であった。

この極性基含有他のポリオレフィン 25 重量%、エチレン共重合体 (PE 31) 75 重量% を混練し、極性基含有樹脂材料を得た。得られた極性基含有樹脂材料についてフィルム性能を評価した。結果を表 29 に示す。

(比較例 41)

実施例 40 で得られた極性基含有他のポリオレフィン 25 重量%、エチレン共重合体 (PE 34) 75 重量% を混練し、極性基含有樹脂材料を得た。得られた極性基含有樹脂材料についてフィルム性能を評価した。結果を表 29 に示す。

特定の要件を満足する (I) エチレン共重合体を含まない極性基含有樹脂材料は、実施例 40 に比べフィルム性能が劣っていた。

表 2 9

		実施例40	比較例41
極性基含有 他のポリオレフィン	原料樹脂	PE34	
	極性基含有モノマー	グリシジルメタクリレート	
	モノマー量(phr)*	0.15	
	ラジカル開始剤	2,5-ジメチル-2,5-ジ- (t-ブチルパーオキシ)ヘキサン	
	ラジカル開始剤量(phr)*	0.005	
	モノマー含有量 (mol/樹脂1g)	7×10^{-6}	
	MFR(g/10分)	1.2	
	配合量(重量%)	25	
エチレン共重合体	種類	PE31	PE34
	配合量(重量%)	75	75
極性基含有樹脂材料	モノマー含有量 (mol/樹脂1g)	1.7×10^{-6}	1.7×10^{-6}
	フィルムインパクト (kg-cm/mm)	185	85
	ヒートシール温度(℃)	126	135

* : 原料樹脂に対するモノマーもしくはラジカル開始剤の量

(実施例 4 1)

エチレン共重合体 (PE 3 4) 1 0 0 重量部に、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン 0. 0 0 5 重量部を添加し、2 分間ヘンシェルミキサーを用いてドライブレンドを行った。ついで、モノマーとして2-ヒドロキシエチルメタクリレート 0. 1 3 重量部を加え、さらに2 分間ドライブレンドを行った。得られた混合物を温度 2 5 0℃に設定した単軸 5 0 mm 混練装置を用いて熔融混練し、極性基含有他のポリオレフィンを得た。得られた極性基含有他のポリオレフィンに付加した2-ヒドロキシエチルメタクリレート量は $8 \times 10^{-6} \text{mol} / \text{樹脂 1 g}$ 、MFR は $1. 1 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であった。

この極性基含有他のポリオレフィン 2 5 重量%、エチレン共重合体 (PE 3 1) 7 5 重量%を混練し、極性基含有樹脂材料を得た。得られた極性基含有樹脂材料についてフィルム性能を評価した。結果を表 3 0 に示す。

(比較例 4 2)

実施例 4 1 で得られた極性基含有他のポリオレフィン 2 5 重量%、エチレン共重合体 (PE 3 4) 7 5 重量%を混練し、極性基含有樹脂材料を得た。得られた極性基含有樹脂材料についてフィルム性能を評価した。結果を表 3 0 に示す。

特定の要件を満足する (I) エチレン共重合体を含まない極性基含有樹脂材料は、実施例 4 1 に比べフィルム性能が劣っていた。

表 3 0

		実施例41	比較例42
極性基含有 他のポリオレフィン	原料樹脂	PE34	
	極性基含有モノマー	2-ヒドロキシethylアクリレート	
	モノマー量(phr)*	0.13	
	ラジカル開始剤	2,5-ジメチル-2,5-ジ- (t-ブチルパーオキシ)ヘキサン	
	ラジカル開始剤量(phr)*	0.005	
	モノマー含有量 (mol/樹脂1g)	8×10^{-6}	
	MFR(g/10分)	1.1	
	配合量(重量%)	25	
エチレン共重合体	種類	PE31	PE34
	配合量(重量%)	75	75
極性基含有樹脂材料	モノマー含有量 (mol/樹脂1g)	2×10^{-6}	2×10^{-6}
	フィルムインパクト (kg-cm/mm)	180	85
	ヒートシール温度(°C)	126	130

*：原料樹脂に対するモノマーもしくはラジカル開始剤の量

(実施例 4 2)

エチレン共重合体 (PE 3 1) 1 0 0 重量部に、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン 0.0 1 重量部を添加し、2 分間ヘンシェルミキサーを用いてドライブレンドを行った。ついで、無水マレイン酸 0.4 重量部を加え、さらに 2 分間ドライブレンドを行った。得られた混合物を温度 2 9 0℃に設定した単軸 5 0 mm 混練装置を用いて熔融混練し、変性エチレン共重合体を得た。得られた変性エチレン共重合体に付加した無水マレイン酸の量は 0 . 3 0 重量%、変性エチレン共重合体の MFR は 2 . 1 g / 1 0 分であった。

この変性エチレン共重合体 3 0 重量%、通常のカグラー触媒で製造した LLDPE (密度 0 . 9 2 2 g / c m³、MFR 1 5 g / 1 0 分) 4 0 重量%、EPR-ゴム (プロピレン量 2 2 重量%、MFR 2 . 1 g / 1 0 分) 3 0 重量%を混練し、極性基含有樹脂材料を得た。この極性基含有樹脂材料を用い、上記接着強度の測定方法に従って、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物との接着強度を測定した。結果を表 3 1 に示す。

(比較例 4 3)

エチレン共重合体 (PE 3 4) を実施例 4 2 と同様に変性し、変性エチレン共重合体を得た。得られた変性エチレン共重合体に付加した無水マレイン酸量は 0 . 3 0 重量%、MFR は 1 . 2 g / 1 0 分であった。この変性エチレン共重合体を用いて実施例 4 2 と同様に極性基含有樹脂材料を調製し、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物との接着強度を測定した。結果を表 3 1 に示す。

TRE F による溶出温度-溶出量曲線のピークが 2 個あるエチレン共重合体 (PE 3 4) をグラフト変性した変性エチレン共重合体を配合した極性基含有樹脂材料は、実施例 4 2 の極性基含有樹脂材料に比べ接着強度が劣っていた。

表 3 1

		実施例42	比較例43
変性エチレン 共重合体	原料樹脂	PE31	PE34
	グラフト変性方法	熔融変性法	
	無水マレイン酸量(phr)*	0.4	
	ラジカル開始剤	2,5-ジメチル-2,5-ジ-(<i>t</i> -ブチルパーオキシ)ヘキサン	
	ラジカル開始剤量(phr)*	0.01	
	無水マレイン酸付加量 (重量%)	0.30	0.30
	MFR(g/10分)	2.1	1.2
	配合量(重量%)	30	
他のポリオレフィン	配合量(重量%)	40	
ゴム	配合量(重量%)	30	
極性基含有樹脂材料	エチレン-酢酸ビニル 共重合体ケン化物との 接着強度(g)	950	870

*：原料樹脂に対する無水マレイン酸もしくはラジカル開始剤の量

(実施例 4 3)

エチレン共重合体 (PE 3 2) 9 1 0 g を、トルエン 7 L とともに、攪拌機付きの 1 5 L オートクレープに投入し、攪拌しながら昇温し、1 2 7℃に達したところで、トルエン 4 0 0 m l に溶かした無水マレイン酸 2 7 . 3 g、およびトルエン 3 7 5 m l に溶かしたジ- t -ブチルパーオキシド 2 . 4 g をそれぞれ別の口から 6 時間かけて滴下した。滴下終了後、1 時間反応を行い、ついで冷却して 1 0 5℃に達したところでアセトン 7 L を加え生成物を析出回収し、生成物をアセトンで数回洗浄し、変性エチレン共重合体を得た。得られた変性エチレン共重合体に付加した無水マレイン酸の量は 0 . 5 0 重量%、変性エチレン共重合体の MFR は 1 . 5 g / 1 0 分であった。

この変性エチレン共重合体 5 重量%、通常のコグラー触媒で製造した L L D P E (密度 0 . 9 2 2 g / c m³、MFR 1 5 g / 1 0 分) 7 0 重量%、E P R - ゴム (プロピレン量 2 2 重量%、MFR 2 . 1 g / 1 0 分) 2 5 重量% を混練し、極性基含有樹脂材料を得た。この極性基含有樹脂材料を用い、上記接着強度の測定方法に従って、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物との接着強度を測定した。結果を表 3 2 に示す。

(比較例 4 4)

エチレン共重合体 (PE 3 5) を実施例 4 3 と同様に変性し、変性エチレン共重合体を得た。得られた変性エチレン共重合体に付加した無水マレイン酸量は 0 . 5 0 重量%、MFR は 0 . 8 g / 1 0 分であった。この変性エチレン共重合体を用いて実施例 4 3 と同様に極性基含有樹脂材料を調製し、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物との接着強度を測定した。結果を表 3 2 に示す。

T R E F による溶出温度-溶出量曲線のピークが 2 個あるエチレン共重合体 (PE 3 5) をグラフト変性した変性エチレン共重合体を配合した極性基含有樹脂材料は、実施例 4 3 の極性基含有樹脂材料に比べ接着強度が劣っていた。

表 3 2

		実施例43	比較例44
変性エチレン 共重合体	原料樹脂	PE32	PE35
	グラフト変性方法	溶液変性法	
	無水マレイン酸量(phr)*	3	
	ラジカル開始剤	ジ・t・ブチル・パーオキサイド	
	ラジカル開始剤量(phr)*	0.26	
	無水マレイン酸付加量 (重量%)	0.50	0.50
	MFR(g/10分)	1.5	0.8
	配合量(重量%)	5	
他のポリオレフィン	配合量(重量%)	70	
ゴム	配合量(重量%)	25	
極性基含有樹脂材料	エチレン-酢酸ビニル 共重合体ケン化物との 接着強度(g)	880	790

*: 原料樹脂に対する無水マレイン酸もしくはラジカル開始剤の量

(実施例 4 4)

エチレン共重合体 (PE 3 2) 9 1 0 g を、トルエン 7 L とともに、攪拌機付きの 1 5 L オートクレープに投入し、攪拌しながら昇温し、1 2 7℃に達したところで、トルエン 4 0 0 m l に溶かした無水マレイン酸 2 7 . 3 g、およびトルエン 3 7 5 m l に溶かしたジクミルパーオキサイド 2 . 4 g をそれぞれ別の口から 6 時間かけて滴下した。滴下終了後、1 時間反応を行い、ついで冷却して 1 0 5℃に達したところでアセトン 7 L を加え生成物を析出回収し、生成物をアセトンで数回洗浄し、変性エチレン共重合体を得た。得られた変性エチレン共重合体に付加した無水マレイン酸の量は 0 . 4 5 重量%、変性エチレン共重合体の MFR は 1 . 7 g / 1 0 分であった。

この変性エチレン共重合体 5 重量%、通常のカグラー触媒で製造した L L D P E (密度 0 . 9 2 2 g / c m³、MFR 1 5 g / 1 0 分) 9 5 重量%を混練し、極性基含有樹脂材料を得た。この極性基含有樹脂材料を用い、上記接着強度の測定方法に従って、ナイロン 6 との接着強度を測定した。結果を表 3 3 に示す。

(比較例 4 5)

エチレン共重合体 (PE 3 5) を実施例 4 4 と同様に変性し、変性エチレン共重合体を得た。得られた変性エチレン共重合体に付加した無水マレイン酸量は 0 . 4 4 重量%、MFR は 0 . 8 g / 1 0 分であった。この変性エチレン共重合体を用いて実施例 4 4 と同様に極性基含有樹脂材料を調製し、ナイロン 6 との接着強度を測定した。結果を表 3 3 に示す。

TRE F による溶出温度-溶出量曲線のピークが 2 個あるエチレン共重合体 (PE 3 5) をグラフト変性した変性エチレン共重合体を配合した極性基含有樹脂材料は、実施例 4 4 の接着性樹脂材料に比べ接着強度が劣っていた。

(比較例 4 6)

エチレン共重合体 (PE 3 2) を実施例 4 4 と同様に変性し、変性エチレン共重合体を得た。得られた変性エチレン共重合体に付加した無水マレイン酸量は 0 . 4 5 重量%、MFR は 1 . 7 g / 1 0 分であった。

この変性エチレン共重合体 0 . 5 重量%、通常のカグラー触媒で製造した L L D P E (密度 0 . 9 2 2 g / c m³、MFR 1 5 g / 1 0 分) 9 9 . 5 重量%を

混練し、極性基含有樹脂材料を得た。この極性基含有樹脂材料を用い、上記接着強度の測定方法に従って、ナイロン6との接着強度を測定した。結果を表33に示す。

変性エチレン共重合体の配合量が1重量%以下の極性基樹脂材料は接着強度が劣っていた。

表 3 3

		実施例44	比較例45	比較例46
変性エチレン共重合体	原料樹脂	PE32	PE35	PE32
	グラフト変性方法	溶液変性法		
	無水マレイン酸量(phr)*	3		
	ラジカル開始剤	ジクミルパーオキサイド		
	ラジカル開始剤量(phr)*	0.01		
	無水マレイン酸付加量 (重量%)	0.45	0.44	0.45
	MFR(g/10分)	1.7	0.8	1.7
	配合量(重量%)	5		0.5
他のポリオレフィン	配合量(重量%)	95		99.5
ゴム	配合量(重量%)	—		—
極性基含有樹脂材料	ナイロン6との 接着強度(g)	800	740	230

*：原料樹脂に対する無水マレイン酸もしくはラジカル開始剤の量

(実施例 45)

エチレン共重合体 (PE 32) 100 重量部に、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン 0.015 重量部を添加し、2 分間ヘンシェルミキサーを用いてドライブレンドを行った。ついで、無水マレイン酸 0.8 重量部を加え、さらに 2 分間ドライブレンドを行った。得られた混合物を温度 290℃ に設定した単軸 50 mm 混練装置を用いて熔融混練し、変性エチレン共重合体を得た。得られた変性エチレン共重合体に付加した無水マレイン酸量は 0.51 重量%、MFR は 1.7 g/10 分であった。

この変性エチレン共重合体 20 重量%、通常チグラ触媒で製造した LLDPE (密度 0.922 g/cm³、MFR 15 g/10 分) 55 重量%、EPR-ゴム (プロピレン量 22 重量%、MFR 2.1 g/10 分) 25 重量%を混練し、極性基含有樹脂材料を得た。この極性基含有樹脂材料を用い、上記接着強度の測定方法に従って、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物との接着強度を測定した。結果を表 34 に示す。

(比較例 47)

エチレン共重合体 (PE 35) を実施例 45 と同様に変性し、変性エチレン共重合体を得た。得られた変性エチレン共重合体に付加した無水マレイン酸量は 0.50 重量%、MFR は 0.9 g/10 分であった。この変性エチレン共重合体を用いて実施例 45 と同様に極性基含有樹脂材料を調製し、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物との接着強度を測定した。結果を表 34 に示す。

TREFF による溶出温度-溶出量曲線のピークが 2 個あるエチレン共重合体 (PE 35) をグラフト変性した変性エチレン共重合体を配合した極性基含有樹脂材料は、実施例 45 の接着性樹脂材料に比べ接着強度が劣っていた。

表 3 4

		実施例45	比較例47
変性エチレン 共重合体	原料樹脂	PE32	PE35
	グラフト変性方法	溶融変性法	
	無水マレイン酸量(phr)*	0.8	
	ラジカル開始剤	2,5-ジメチル-2,5-ジ-(<i>t</i> -ブチルパーオキシ)ヘキサン	
	ラジカル開始剤量(phr)*	0.015	
	無水マレイン酸付加量 (重量%)	0.51	0.50
	MFR(g/10分)	1.7	0.9
	配合量(重量%)	20	
他のポリオレフィン	配合量(重量%)	55	
ゴム	配合量(重量%)	25	
極性基含有樹脂材料	エチレン・酢酸ビニル 共重合体ケン化物との 接着強度(g)	900	830

*：原料樹脂に対する無水マレイン酸もしくはラジカル開始剤の量

(実施例 46)

エチレン共重合体 (PE 33) 100 重量部に、2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン 0. 01 重量部を添加し、2 分間ヘンシェルミキサーを用いてドライブレンドを行った。ついで、無水マレイン酸 0. 4 重量部を加え、さらに 2 分間ドライブレンドを行った。得られた混合物を温度 290℃ に設定した単軸 50 mm 混練装置を用いて熔融混練し、変性エチレン共重合体を得た。得られた変性エチレン共重合体に付加した無水マレイン酸量は 0. 30 重量%、MFR は 1. 5 g/10 分であった。

この変性エチレン共重合体 20 重量%、通常チグラ触媒で製造した LLDPE (密度 0. 922 g/cm³、MFR 15 g/10 分) 55 重量%、EPR-ゴム (プロピレン量 22 重量%、MFR 2. 1 g/10 分) 25 重量%を混練し、極性基含有樹脂材料を得た。この極性基含有樹脂材料を用い、上記接着強度の測定方法に従って、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物との接着強度を測定した。結果を表 35 に示す。

(比較例 48)

エチレン共重合体 (PE 36) を実施例 46 と同様に変性し、変性エチレン共重合体を得た。得られた変性エチレン共重合体に付加した無水マレイン酸量は 0. 31 重量%、MFR は 1. 3 g/10 分であった。この変性エチレン共重合体を用いて実施例 46 と同様に極性基含有樹脂材料を調製し、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物との接着強度を測定した。結果を表 35 に示す。

$T_{75}-T_{25}$ と密度 d の関係が上述の (式 a)、(式 b) の関係を満たさないエチレン共重合体 (PE 36) をグラフト変性した変性エチレン共重合体を配合した極性基含有樹脂材料は、実施例 46 の極性基含有樹脂材料に比べ接着強度が劣っていた。

表 3 5

		実施例46	比較例48
変性エチレン 共重合体	原料樹脂	PE33	PE36
	グラフト変性方法	溶融変性法	
	無水マレイン酸量(phr)*	0.4	
	ラジカル開始剤	2,5-ジメチル-2,5-ジ- (t-ブチル)-ホキシヘキサン	
	ラジカル開始剤量(phr)*	0.01	
	無水マレイン酸付加量 (重量%)	0.30	0.31
	MFR(g/10分)	1.5	1.3
	配合量(重量%)	20	
他のポリオレフィン	配合量(重量%)	55	
ゴム	配合量(重量%)	25	
極性基含有樹脂材料	エチレン・酢酸ビニル 共重合体ケン化物との 接着強度(g)	850	770

*：原料樹脂に対する無水マレイン酸もしくはラジカル開始剤の量

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、上述の特定の要件を満足するものであるので、チーグラ型触媒によるLLDPEより優れた機械的強度、耐熱性等を有し、しかも従来のメタロセン系触媒によるエチレン・ α -オレフィン共重合体と同等の低温ヒートシール性、透明性を有しながら該エチレン・ α -オレフィン共重合体よりも優れた耐熱性、ヒートシール強度および成形加工性を有する。

このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体は、特にTダイ成形法、インフレーションフィルム成形法等によって製造される各種包装用フィルム、ラミネート用原反等のフィルム（シーラントフィルム等）として好適である。さらに、マ

ヨネーズ用容器、わさび等用のチューブ状容器、段ボール等の内装用肉薄容器、液体洗剤用容器等の中空成形体、栓、キャップ、容器の蓋、スキーシューズ等の射出成形体、電線、ケーブルの被覆、鋼管の被覆等の用途にも好適である。また、本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、ドライラミネート法、共押出法、押出ラミネート法により各種多層フィルムあるいは積層シートとして使用することもできる。

本発明のフィルムは、耐衝撃性、引裂強度、透明性、低温ヒートシール性、ホットタック性、耐熱性等を有しているので、規格袋、砂糖袋、油物包装袋、水物包装袋等の各種包装用フィルムや農業用資材、バッグインボックス用内袋等に好適である。

本発明の剥離体は、耐熱性、耐ピンホール性、耐熱グロス等に優れることから、感圧接着剤、感熱接着剤、プリプレグ接着剤等が塗工された粘着シートあるいは粘着テープに用いることができる。

本発明のレトルト用容器は、優れた耐熱性、ヒートシール強度を有しているので、レトルト食品用容器、レトルト食品用バッグ、血液、薬液等を入れる医薬用容器、輸液バッグ等に用いることができる。

本発明の電気絶縁材は、成形加工性に優れ、しかも機械的強度が低下せず、また電気絶縁性に優れたものなので、電線・ケーブル、コンデンサーの絶縁材、X線発生装置等の高電圧部分の絶縁、配電用コードなどに使用できる。

本発明の極性基含有樹脂材料は、良好な接着強度を示すとともに、低温ヒートシール性、フィルムインパクトなどに優れているので、接着性樹脂、多層フィルム接着層や多層フィルムシーラント層、化学反応性フィルム、帯電防止フィルム等の機能性樹脂フィルム、相溶化剤；燃料タンク、灯油缶、電薬缶等の極性基含有樹脂材料を接着層とする積層体からなる容器など各種用途に使用することができる。

請 求 の 範 囲

1. エチレンと炭素数4～12の α -オレフィンとを共重合してなり、下記(A)～(E)の要件を満足することを特徴とするエチレン・ α -オレフィン共重合体。

(A) 密度が0.92～0.96 g/cm³

(B) メルトフローレート (MFR) が0.01～200 g/10分

(C) 分子量分布 (Mw/Mn) が1.5～5.0

(D) 連続昇温溶出分別法 (TREF) による溶出温度-溶出量曲線のピークが一つであり、かつ、この溶出温度-溶出量曲線の積分溶出曲線から求めた全体の25%が溶出する温度 T_{25} と全体の75%が溶出する温度 T_{75} との差 $T_{75}-T_{25}$ および密度 d が、下記(式a)の関係、および下記(式b)の関係を満足すること

(式a)

$$T_{75}-T_{25} \geq -300 \times d + 285 \quad (d < 0.950 \text{ g/cm}^3 \text{ のとき})$$

$$T_{75}-T_{25} \geq 0 \quad (d \geq 0.950 \text{ g/cm}^3 \text{ のとき})$$

(式b)

$$T_{75}-T_{25} \leq -670 \times d + 644$$

(E) 融点ピークを1ないし2個有し、かつそのうち最も高い融点 T_{m1} と密度 d が、下記(式c)の関係を満たすこと

$$T_{m1} \geq 150 \times d - 17 \quad (\text{式c})$$

2. さらに下記(F)の要件を満足することを特徴とする請求項1記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体。

(F) メルトテンション (MT) とメルトフローレート (MFR) が、下記(式d)の関係を満足すること

$$\log MT \leq -0.572 \times \log MFR + 0.3 \quad (\text{式d})$$

3. ハロゲン濃度が10 ppm以下であることを特徴とする請求項1記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体。

4. 少なくとも共役二重結合を有する有機環状化合物および周期律表第IV族の遷移金属化合物を含む触媒の存在下で、エチレンと炭素数4～12の α -オレ

フィンとを共重合して得られたものであることを特徴とする請求項1記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体。

5. 下記a1～a4の化合物から得られる触媒下で、エチレンと炭素数4～12の α -オレフィンとを共重合して得られたものであることを特徴とする請求項1記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体。

a1: 一般式 $Me^1R^1_pR^2_q(OR^3)_rX^{1}_{4-p-q-r}$ で表される化合物(式中、 Me^1 はジルコニウム、チタン、ハフニウムを示し、 R^1 および R^3 はそれぞれ炭素数1～24の炭化水素基を示し、 R^2 は2, 4-ペンタンジオナト配位子またはその誘導体、ベンゾイルメタナト配位子、ベンゾイルアセトナト配位子またはその誘導体を示し、 X^1 はハロゲン原子を示し、 p 、 q および r はそれぞれ $0 \leq p \leq 4$ 、 $0 \leq q \leq 4$ 、 $0 \leq r \leq 4$ 、 $0 \leq p + q + r \leq 4$ の範囲を満たす整数である。)

a2: 一般式 $Me^2R^4_m(OR^5)_nX^{2}_{z-m-n}$ で表される化合物(式中、 Me^2 は周期律表第I～III族元素を示し、 R^4 および R^5 はそれぞれ炭素数1～24の炭化水素基を示し、 X^2 はハロゲン原子または水素原子(ただし、 X^2 が水素原子の場合は Me^2 は周期律表第III族元素の場合に限る)を示し、 z は Me^2 の価数を示し、 m および n はそれぞれ $0 \leq m \leq z$ 、 $0 \leq n \leq z$ の範囲を満たす整数であり、かつ、 $0 \leq m + n \leq z$ である。)

a3: 共役二重結合を持つ有機環状化合物

a4: A1-O-A1結合を含む変性有機アルミニウムオキシ化合物および/またはホウ素化合物

6. 請求項1記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体1～99重量%と他のポリオレフィン99～1重量%とを含有することを特徴とする樹脂組成物。

7. 請求項1記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体からなることを特徴とする成形体。

8. 請求項6記載の樹脂組成物からなることを特徴とする成形体。

9. 請求項1記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体からなることを特徴とするフィルム。

10. 請求項6記載の樹脂組成物からなることを特徴とするフィルム。

11. 請求項1記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体からなるフィルムを

有することを特徴とする積層体。

12. 請求項6記載の樹脂組成物からなるフィルムを有することを特徴とする積層体。

13. 請求項1記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体からなるフィルム層とバリアー層および／または他のポリオレフィン層とを有することを特徴とする積層体。

14. 請求項6記載の樹脂組成物からなるフィルム層とバリアー層および／または他のポリオレフィン層とを有することを特徴とする積層体。

15. 基材と請求項1記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体からなるフィルム層と剥離剤層とを有することを特徴とする剥離体。

16. 基材と請求項6記載の樹脂組成物からなるフィルム層と剥離剤層とを有することを特徴とする剥離体。

17. 請求項1記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いたことを特徴とする容器。

18. 請求項6記載の樹脂組成物を用いたことを特徴とする容器。

19. 請求項1記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いたことを特徴とするレトルト容器。

20. 請求項6記載の樹脂組成物を用いたことを特徴とするレトルト用容器。

21. 請求項1記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いたことを特徴とする輸液バッグ。

22. 請求項6記載の樹脂組成物を用いたことを特徴とする輸液バッグ。

23. 紙と請求項1記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体からなる層とを有することを特徴とする紙容器。

24. 紙と請求項6記載の樹脂組成物からなる層とを有することを特徴とする紙容器。

25. 請求項1記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体からなることを特徴とする電気絶縁材。

26. 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体が、さらに下記(G)の要件を満足することを特徴とする請求項25記載の電気絶縁材。

(G) 電氣的活性化エネルギーが0.4 e V以下

27. 請求項1のエチレン・ α -オレフィン共重合体1~99重量%と他のポリオレフィン99~1重量%とを含有する樹脂組成物からなることを特徴とする電気絶縁材。

28. 前記エチレン・ α -オレフィン共重合体が、さらに下記(G)の要件を満足することを特徴とする請求項27記載の電気絶縁材。

(G) 電氣的活性化エネルギーが0.4 e V以下

29. 請求項25記載の電気絶縁材を用いたことを特徴とする電線・ケーブル。

30. 前記他のポリオレフィンが、高圧ラジカル重合法による低密度ポリエチレンであることを特徴とする請求項27記載の電気絶縁材。

31. 請求項27に記載の電気絶縁材を用いたことを特徴とする電線・ケーブル。

32. 請求項1記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体を含む樹脂材料中に、下記(a)~(e)から選択された一種のモノマー単位を樹脂材料1g当り 10^{-8} ~ 10^{-3} mol有することを特徴とする極性基含有樹脂材料。

[モノマー]

a: カルボン酸基または酸無水基含有モノマー

b: エポキシ基含有モノマー

c: ヒドロキシル基含有モノマー

d: アミノ基含有モノマー

e: シラン基含有モノマー

33. 請求項1記載のエチレン・ α -オレフィン共重合体に(a)カルボン酸基または酸無水基含有モノマー、または(b)エポキシ基含有モノマーがグラフトされた変性エチレン・ α -オレフィン共重合体0.5~100重量%と、他のポリオレフィン0~99.5重量%と、ゴム0~40重量%を含有することを特徴とする極性基含有樹脂材料。

34. 請求項32記載の極性基含有樹脂材料からなる層と基材からなる層とを有する積層体。

35. 請求項33記載の極性基含有樹脂材料からなる層と基材からなる層とを有する積層体。

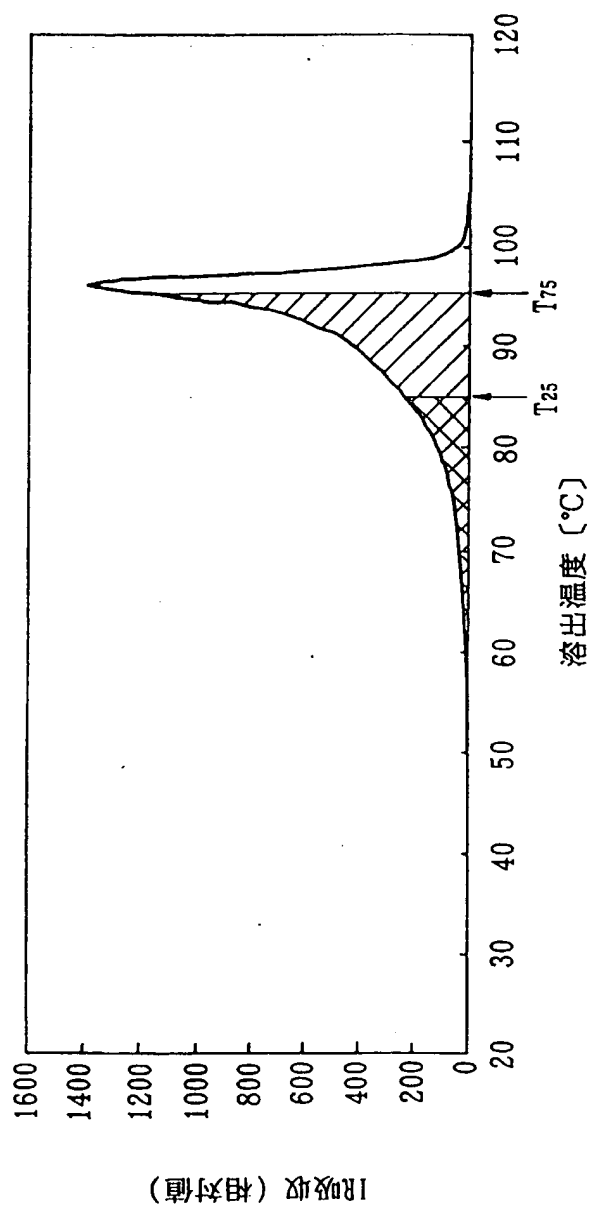
36. 請求項32記載の極性基含有樹脂材料からなる層と、基材からなる層と、エチレン・ α -オレフィン共重合体からなる層と、バリアー層および／または他のポリオレフィン層とを有することを特徴とする積層体。

37. 請求項33記載の極性基含有樹脂材料からなる層と、基材からなる層と、エチレン・ α -オレフィン共重合体からなる層と、バリアー層および／または他のポリオレフィン層とを有することを特徴とする積層体。

1/3

図 1

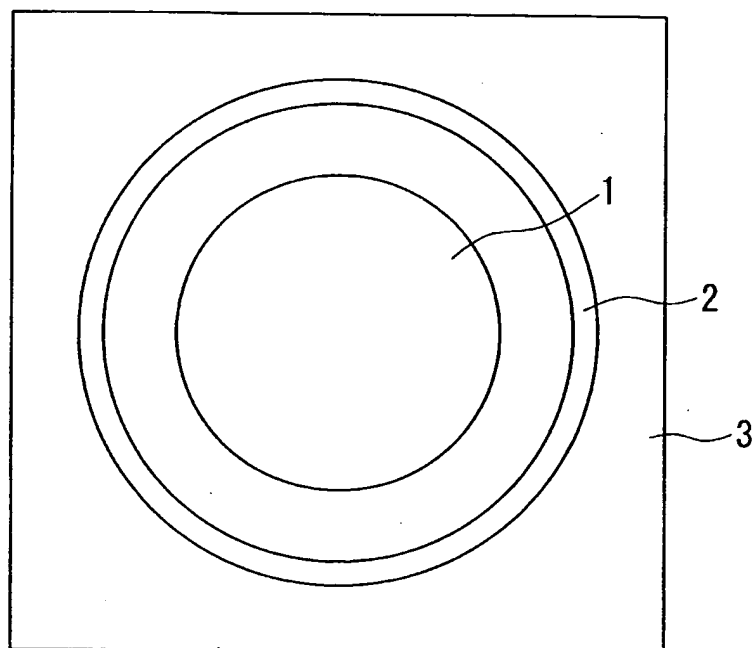
本発明のエチレン共重合体のTREF 曲線



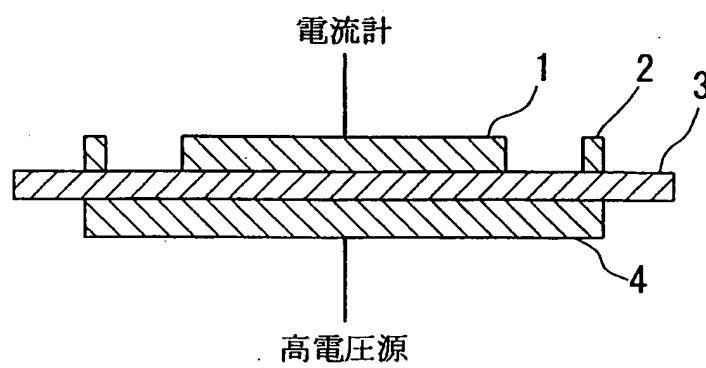
2/3

図 2

(a)



(b)



3/3

図 3

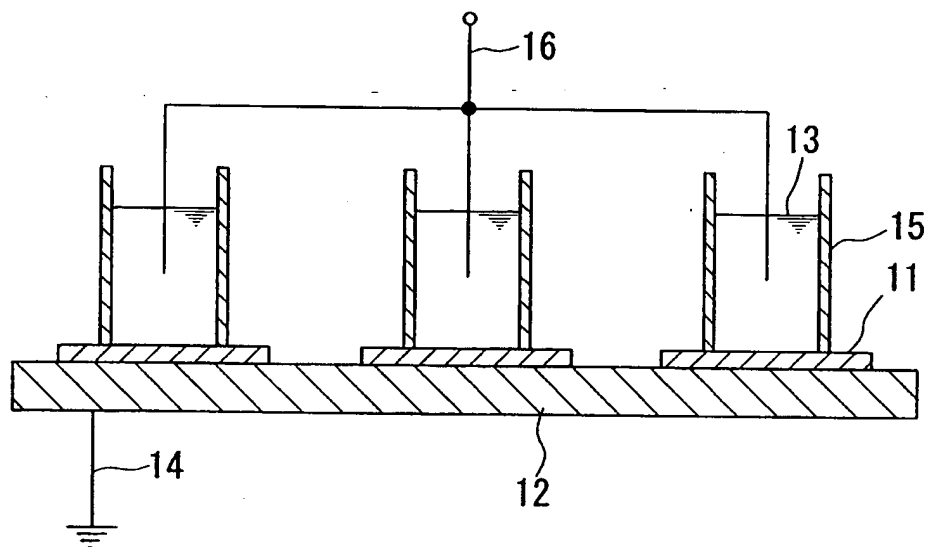
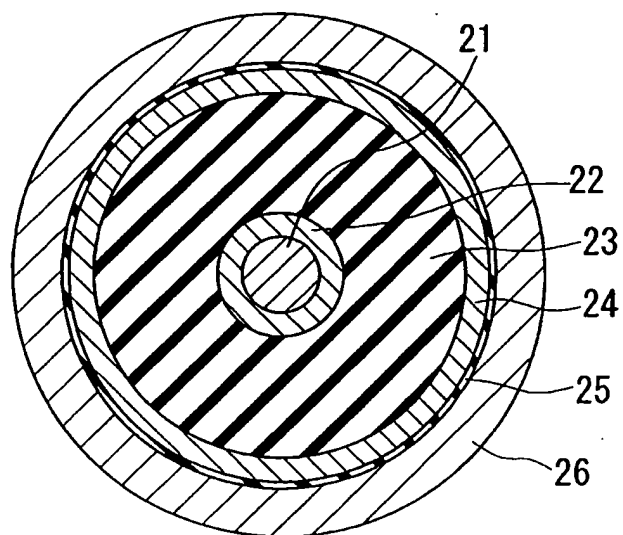


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03252

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08F210/16, C08F4/649, C08L23/08, C08L23/00, C08L23/26,
C08L51/06, B32B27/32, H01B3/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08F210/16, C08F4/64-4/658, C08L23/00-23/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 5-194638, A (Nippon Oil Co., Ltd.), 3 August, 1993 (03. 08. 93),	1-5, 7, 9
Y	Refer to Claims ; Par. No. [0064] ; Examples 6 to 37 & EP, 520816, B1 & US, 5451555, A & US, 5594082, A & US, 5824618, A	6, 8, 10-37
X	JP, 6-199926, A (Nippon Oil Co., Ltd.), 19 July, 1994 (19. 07. 94),	1-5, 7, 9
Y	Refer to Claims ; Examples & EP, 587440, A2 & CA, 2105889, A	6, 8, 10-37
Y	JP, 9-59442, A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 4 March, 1997 (04. 03. 97), Refer to Claims ; Par. Nos. [0001], [0006], [0030], [0050], [0060] & EP, 735059, A2 & US, 5874513, A	6, 8, 10-14, 17-24
Y	JP, 9-17235, A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 17 January, 1997 (17. 01. 97), Refer to Claims ; Par. No. [0027] & EP, 735059, A2 & US, 5874513, A	25-31

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing date
document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means"P" document published prior to the international filing date but later than
the priority date claimed"T" later document published after the international filing date or priority
date and not in conflict with the application but cited to understand
the principle or theory underlying the invention"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
when the document is taken alone"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such combination
being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
6 August, 1999 (06. 08. 99)Date of mailing of the international search report
17 August, 1999 (17. 08. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03252

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-235319, A (Japan Polyolefins Co., Ltd.), 9 September, 1997 (09. 09. 97), Refer to Claims ; Par. Nos. [0020], [0069] to [0074] (Family: none)	32-37
Y	JP, 9-278953, A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 28 October, 1997 (28. 10. 97), Refer to Claims ; Par. Nos. [0071], [0088] (Family: none)	12, 14, 18, 20, 24
Y	JP, 10-80972, A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 31 March, 1998 (31. 03. 98), Refer to Claims ; Par. Nos. [0026], [0056] (Family: none)	15, 16
Y	JP, 9-71614, A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 18 March, 1997 (18. 03. 97), Refer to Claims ; Par. Nos. [0001], [0047] (Family: none)	11, 13, 17, 19, 21, 23, 25, 26, 29
A	JP, 8-325333, A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 10 December, 1996 (10. 12. 96), Refer to Claims & EP, 735059, A2 & US, 5874513, A	1-37

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C08F 210/16, C08F 4/649, C08L 23/08, C08L 23/00, C08L23/26, C08L 51/06, B32B 27/32, H01B 3/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶, C08F 210/16, C08F 4/64-4/658, C08L 23/00-23/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1999年

日本国公開実用新案公報 1971-1999年

日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 5-194638, A (日本石油株式会社) 3. 8月. 1993 (03. 08. 93) 特許請求の範囲、64段落、実施例6-37を参照& EP, 52	1-5, 7, 9
Y	0816, B1&US, 5451555, A&US, 559408 2, A&US, 5824618, A	6, 8, 10-37
X	J P, 6-199926, A (日本石油株式会社) 19. 7月. 1994 (19. 07. 94) 特許請求の範囲、実施例を参照& EP, 587440, A2&C	1-5, 7, 9
Y	A, 2105889, A	6, 8, 10-37

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 08. 99

国際調査報告の発送日

17.08.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

4 J

9640

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 9-59442, A (日本石油化学株式会社) 4. 3月. 1997 (04. 03. 97) 特許請求の範囲、第1, 6, 30, 50, 60段落を参照&E P, 735059, A2&US, 5874513, A	6, 8, 10-14, 17-24
Y	JP, 9-17235, A (日本石油化学株式会社) 17. 1月. 1997 (17. 01. 97) 特許請求の範囲、第27段落を参照&EP, 735059, A2 &US, 5874513, A	25-31
Y	JP, 9-235319, A (日本ポリオレフィン株式会社) 9. 9月. 1997 (09. 09. 97) 特許請求の範囲、第20, 69-74段落を参照 (ファミリーなし)	32-37
Y	JP, 9-278953, A (日本石油化学株式会社) 28. 10月. 1997 (28. 10. 97) 特許請求の範囲、第71, 88段落を参照 (ファミリーなし)	12, 14, 18, 20, 24
Y	JP, 10-80972, A (日本石油化学株式会社) 31. 3月. 1998 (31. 03. 98) 特許請求の範囲、第26, 56段落を参照 (ファミリーなし)	15, 16
Y	JP, 9-71614, A (日本石油化学株式会社) 18. 3月. 1997 (18. 03. 97) 特許請求の範囲、第1, 47段落を参照 (ファミリーなし)	11, 13, 17, 19, 21, 23, 25, 26, 29
A	JP, 8-325333, A (日本石油化学株式会社) 10. 12月. 1996 (10. 12. 96) 特許請求の範囲を参照&EP, 735059, A2&US, 58 74513, A	1-37